

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДЕВА ЛІЛІЯ РОСТИСЛАВІВНА

УДК 535.37:539.23

ДИСЕРТАЦІЯ

**НОВІ ПІДХОДИ ДО ЗАСТОСУВАННЯ АМБІПОЛЯРНИХ МОЛЕКУЛ У
ПРИЛАДАХ ОРГАНІЧНОЇ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ**

105 Прикладна фізика та наноматеріали
(шифр і назва спеціальності)

10 Природничі науки
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ /Л.Р. Дева/

Науковий керівник:
Стахіра Павло Йосипович,
доктор технічних наук, професор

Львів – 2025

АНОТАЦІЯ

Дева Л.Р. «Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної наноелектроніки» – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2025.

Дисертаційна робота присвячена розробленню нових підходів до застосування амбіполярних (донорно-акцепторних) сполук у приладах органічної наноелектроніки, зокрема у світловипромінювальних структурах з термічно активованою затриманою флуоресценцією (TADF) та органічних фотоприймачах для реєстрації сигналів у ближній інфрачервоній області спектра. Досліджено вплив архітектури квантових ям і їх товщини, легування та внутрішньомолекулярного перенесення заряду на фотофізичні властивості матеріалів, що дозволило підвищити ефективність органічних світлодіодів (OLED) у червоній області спектра та покращити чутливість фотодетекторів до сигналів низької інтенсивності.

У першому розділі роботи проведено огляд сучасного стану, фізичних механізмів і відомих підходів до розробки органічних світловипромінювальних пристроїв та фоточутливих структур на основі амбіполярних органічних напівпровідників. Розглянуто основні процеси випромінювання в органічних матеріалах. Проаналізовано молекулярний дизайн донорно-акцепторних сполук з внутрішньомолекулярним перенесенням заряду, а також особливості застосування термічно активованої затриманої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів. Окрему увагу приділено технології формування квантових ям у світловипромінювальних структурах, що дозволяє керувати локалізацією носіїв заряду і спектральними характеристиками випромінювання. Також проведено аналіз сучасних підходів до створення органічних фотодетекторів, орієнтованих на реєстрацію сигналів низької інтенсивності у ближній інфрачервоній області спектра, з урахуванням вибору матеріалів, архітектури структур та можливостей їхнього вдосконалення.

У другому розділі роботи проведено комплексне дослідження властивостей новосинтезованих амбіполярних похідних бензодіоксинохіноксаліну: 3-біс(4-бромфеніл)бензо[5,6][1,4]діоксино[2,3-g]хіноксалін (QBr2), 2,3-біс(4-(9,9-диметилакридин-10(9H)-іл)феніл)бензо[5,6][1,4]діоксино[2,3-g]хіноксалін (QAc2) і 2,3-біс(4-(10H-феноксазин-10-іл)феніл)бензо[5,6][1,4]діоксино[2,3-g]хіноксалін (QPhox2). Досліджено транспортні властивості носіїв заряду у плівках сполук QBr2, QAc2 і QPhox2, визначено рухливості електронів і дірок методом часопролітних вимірювань, а також встановлено амбіполярний характер перенесення зарядів для сполуки QPhox2. Проведено термічний аналіз матеріалів з використанням диференціальної сканувальної калориметрії та термогравіметрії, що підтвердило їхню високу термічну стабільність. Вивчено електрохімічні властивості новосинтезованих сполук методом циклічної вольтамперометрії, визначено енергетичні рівні найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (HOMO) та найнижчої вільної молекулярної орбіталі (LUMO). Фотофізичні дослідження охоплювали аналіз спектрів поглинання, фотолюмінесценції та кінетики згасання люмінесценції у розчинах і твердих плівках. Виявлено, що бромвмісна сполука QBr2 демонструє фосфорисцентне випромінювання, сполука на основі феноксазину QPhox2 – TADF-випромінювання, а для акридинвмісної сполуки QAc2 випромінювання визначається одночасно цими двома механізмами. З урахуванням високоефективної термічно активованої затриманої флуоресценції у твердому стані (SSE-TADF), яку продемонстрували сполуки QAc2 і QPhox2, на їх основі виготовлено органічні світлодіоди зі структурою ITO/CuI(7нм)/TCTA(40нм)/EML(25нм)/TSPO1(10нм)/TPBi(20нм)/Ca/Al, де активним випромінюючим шаром (EML) виступали леговані структури (система «гість-господар») з досліджуваними сполуками в матриці 3,3'-ди(9H-карбазол-9-іл)-1,1'-біфеніл (mCBP). Проаналізовано електролюмінесцентні характеристики виготовлених OLED, зокрема залежності яскравості, спектрів випромінювання та зовнішньої квантової ефективності (EQE) від напруги, що показало високу ефективність пристрою (12,3 %) на основі емітера QPhox2.

Третій розділ роботи присвячено дослідженню електролюмінесцентних властивостей органічних 2D-гетероструктур зі структурою квантових ям, виготовлених на основі помаранчевого емітера 2,3,5,6-тетракіс(3,6-дифенілкарбазол-9-іл)-1,4-диціанобензен (4CzTPN-Ph) з термічно активованою затриманою флуоресценцією. Розглянуто проблеми зниження ефективності OLED у червоній і ближній інфрачервоній області спектра та проаналізовано механізми їхнього усунення. Для формування світловипромінювальних структур створено два типи пристроїв: еталонний — на основі системи «гість-господар», та пристрої з потрійним каскадом квантових ям із чергуванням шарів 3,3'-ді(9H-карбазол-9-іл)-1,1'-біфенілу (*mCBP*) і дифеніл[4-(трифенілсиліл) феніл] фосфіноксиду (TSP01), відповідно. Проведено аналіз спектральних характеристик, електричних параметрів, а також досліджено вплив товщини потенціальних бар'єрів на процеси рекомбінації екситонів. Визначено оптимальні умови формування квантових ям, за яких забезпечується мінімальний зсув спектра електролюмінесценції та максимальна зовнішня квантова ефективність у червоній області спектра. Як результат, пристрої другого типу показали дещо нижчі значення квантової ефективності (1,13%; 1,29%), проте перевагою OLED з потрійним каскадом квантових ям, завдяки наявності вузької ширини квантових ям (5 нм), є характерне звуження спектру електролюмінесценції та координати спектрально чистішого червоного кольору Міжнародної комісії з освітлення (CIE) (0,54; 0,35) і (0,58; 0,33) відповідно, відносно спектру легованого OLED з координатами CIE (0,51; 0,38) та EQE = 1,9 %. Таким чином вирішується проблема зсуву спектра червоного випромінювання в синю область, що притаманна OLED структурам з системою «гість-господар».

У четвертому розділі представлено дослідження новосинтезованих похідних антрахінону (2-(3',6'-ди-*трет*-бутил-9H-[3,9'-бікарбазол]-9-іл)антрацен 9,10-діон (AnCzDCz), 2-(3-(2,7-ди-*трет*-бутил-9,9-диметилакридин-10)(9H)-іл)-9H-карбазол-9-іл)антрацен-9,10-діон (AnCzAc) та 2-(3-(10H-феноксазин-10-іл)-9H-карбазол-9-іл)антрацен-9,10-діон (AnCzPO), з гетеродонорними замісниками для створення органічних фотоприймачів, здатних реєструвати сигнали низької

інтенсивності у ближній інфрачервоній області спектра. Проведено аналіз структурних, термічних, електрохімічних, фотоелектричних та фотофізичних властивостей досліджуваних сполук AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO. Здійснено порівняння експериментальних і теоретично розрахованих інфрачервоних (ІЧ) спектрів для аналізу молекулярної структури, зокрема взаємодії між молекулярними фрагментами, вивчення внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних взаємодій, а також оцінки впливу молекулярної будови на спектральні характеристики сполук. На основі результатів комплексних досліджень властивостей новосинтезованих сполук виявлено, що тонкі плівки сумішей ACzD' : TСТА демонструють характерні спектри з посиленням поглинання у видимій та ближній інфрачервоній областях. Найбільше поглинання зафіксовано для сполуки AnCzPO, тому на основі чистої плівки AnCzPO та її твердотільної молекулярної суміші з TСТА виготовлено фотоприймачі зі структурами ITO/AnCzPO (55 нм)/Ca/Al (200 нм) (Пристрій А) та ITO/AnCzPO:TСТА (55 нм)/Ca/Al (200 нм) (Пристрій Б). В результаті досліджень фотопровідності цих структур за допомогою імпедансної спектроскопії встановлено, що для Пристрою Б, виготовленого на основі молекулярної суміші AnCzPO : TСТА, спостерігається аномальне підвищення фотопровідності у ближньому інфрачервоному діапазоні. Такий ефект зумовлений активізацією пасток для електричних зарядів у триплетному комплексі AnCzPO:TСТА.

Ключові слова: TADF, напівпровідник, наноструктура, люмінесценція, перенесення заряду, екситон, пастки для електронів і дірок, електронна структура, електронний транспорт, система «гість-господар», імпедансна спектроскопія, інфрачервоний сенсор, оптичне поглинання, оптична заборонена зона.

Список публікацій здобувача:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Deva, L., Stanitska, M., Skhirtladze, L., Ali, A., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Obushak, M., Cekaviciute, M., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2024).** Efficient Microwave Irradiation-Assisted Synthesis of Benzodioxinoquinoxaline and Its

Donor-Variiegated Derivatives Enabling Long-Lived Emission and Efficient Bipolar Charge Carrier Transport. *ACS Materials Au*, 4(6), 628-642. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.4c00050>.

2. **Deva, L.** (2024). The Quantum Efficiency Roll-off-free Red Organic Light-emitting Diode via Quantum Well Structure. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 16(6), 06012. [https://doi.org/10.21272/jnep.16\(6\).06012](https://doi.org/10.21272/jnep.16(6).06012).

3. **Deva, L.**, Stakhira, P., Fitio, V., Debata, S., Dev, P., Karaush-Karmazin, N., Kuzyk, N., Yaremchuk, I., & Volyniuk, D. (2025). Organic Light-Emitting Devices with Quantum Well Structures Using Carbazole Derivative 4CzTPN-Ph as an Emitting Material. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 26(1), 01009–01022. <https://doi.org/10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2025.01009>.

4. Stanitska, M., **Deva, L.**, Minaev, B., Minaeva, V., Panchenko, O., Ågren, H., Volyniuk, D., Keruckiene, R., Khomyak, S., Maksymych, V., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2025). Hetero-Donors-Adorned Anthraquinones with Near Infra-Red Absorption for Solution-Processable Photodetectors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 332, 125805. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2025.125805>.

5. **Deva, L.**, Stakhira, P., Fitio, V., Guminilovych, R., Stanitska, M., & Volyniuk, D. (2025). Exploring Quantum Wells in OLED Technologies: A Comprehensive Review of Applications and Advancements. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 26(2), 02001 - 02047. <https://doi.org/10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2025.02001>.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Deva, L.**, Yaremchuk, I., Bulavinets, T., Barylo, H., Stakhira, P., Skhirtladze, L., Bezikonnyi, O., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. V. (2023). Yellow-Green High-Efficiency TADF OLED with Phenoxazine and Quinoxaline as Emitter. *Eleventh International Conference on Radiation, Natural Sciences, Medicine, Engineering, Technology and Ecology (RAD 2023 Conference): Book of abstracts* (pp. 58). Herceg Novi, Montenegro, June 19-23, 2023. <https://doi.org/10.21175/rad.abstr.book.2023.14.3>.

2. **Deva, L.**, Kutsiy, S., Yaremchuk, I., Bulavinets, T., Stakhira, P., Skhirtladze, L., Bezikonnyi, O., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. V. (2023). Derivative of Phenoxazine and Quinoxaline as Green TADF Emitter for OLEDs. *Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of 25th International Conference-School* (pp. 140). Palanga, Lithuania, August 21–25, 2023. <https://doi.org/10.5755/e01.2669-1930.2023>.
3. **Deva, L.** (2024). Near-Infrared Organic Photodetectors for Registration of Low-Intensity Signals. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень: Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих учених* (С. 903-905). Луцьк, Україна, 14-15 травня 2024 р. <https://ra.vnu.edu.ua/naukove-tovarystvo/moloda-nauka-volyni/>.
4. **Deva, L.**, Huminilovych, R., Sozanskyi, M., & Stadnik, V. (2024). Polymer Substrates for II Group Chalcogenide Quantum Wells: Perspectives for Wide Applications from Solar Cells, Optoelectronic Devices to Special-Purpose Clothing. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості (APGIP-12): Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції* (С. 210-213). Львів, Україна, 20-24 травня 2024 р. <https://apqip.lviv.ua/wp-content/uploads/2024/07/apqip-12-abstracts.pdf>.
5. **Deva, L.** & Huminilovych, R. (2024). A^{II}B^{VI} Group Quantum Wells: Investigation of Dimensional Effects and Applications in High-Performance Semiconductor Devices and Optoelectronics. *Наукові горизонти XXI століття: мультидисциплінарні дослідження: Матеріали Міжнародної наукової конференції* (С. 1239-1243). Ужгород, Україна, 16–17 травня 2024 р.
6. Volyniuk, D., Stanitska, M., **Deva, L.**, Ghasemi, M., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2024). Enhancement of Efficiency of Red Organic Light-emitting Diodes Based on a New Derivative of Phenazine and Diphenylamine by a Quantum Well Approach. *Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of 26th International Conference-School* (p. 61). Palanga, Lithuania, August 26–30, 2024. <https://doi.org/10.5755/e01.2669-1930.2024>.
7. Stanitska, M., **Deva, L.**, Skhirtladze, L., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2024). Tuning the Origin of Delayed Emission in

Donor-Ornamented Benzodioxinoquinoxalines: Theoretical and Experimental Study. *Baltic Polymer Symposium 2024 (BPS 2024): Book of Abstracts of 22nd International Scientific Conference* (p. 69). Birštonas, Lithuania, September 17–19, 2024. <https://doi.org/10.5755/e01.3030-1378.2024>.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Стахіра, П. Й., Дева, Л. Р., Станіцька, М. О., Мінаєв, Б. П., & Мінаєва, В. О. (2025). Спосіб виготовлення органічного фотоприймача для реєстрації сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра. *Патент України на корисну модель UA № 158114*. Опубліковано 01.01.2025 р., Бюл. № 1. Заявка № u202402041 зареєстрована 18.04.2024 р. в СІС УКРНОІВІ. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1835493/>.

ABSTRACT

Deva L.R. "Novel Approaches to the Application of Ambipolar Molecules in Organic Nanoelectronics Devices" - Qualifying scientific work with manuscript rights.

Thesis for a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 105 Applied Physics and Nanomaterials - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2025.

The dissertation is dedicated to the development of new approaches to the application of ambipolar (donor-acceptor) compounds in organic nanoelectronics devices, particularly in light-emitting structures with thermally activated delayed fluorescence (TADF) and organic photodetectors for detecting signals in the near-infrared (NIR) spectral region. The study investigates the influence of quantum well architecture and thickness, doping, and intramolecular charge transfer on the photophysical properties of materials, which has led to improved efficiency of organic light-emitting diodes (OLED) in the red spectral region and enhanced sensitivity of photodetectors to low-intensity signals.

The first chapter reviews the current state, physical mechanisms, and known approaches to developing organic light-emitting devices and photosensitive structures based on ambipolar organic semiconductors. The main emission processes in organic materials are considered. The molecular design of donor-acceptor compounds with intramolecular charge transfer and the application of TADF to enhance OLED efficiency are analyzed. Special attention is given to the technology of quantum well formation in light-emitting structures, which enables control over charge carrier localization and emission spectral characteristics. Additionally, modern approaches to developing organic photodetectors for detecting low-intensity signals in the NIR spectral range are examined, considering material selection, structural architecture, and potential improvements.

The second chapter presents a comprehensive study of the properties of newly synthesized ambipolar benzodioxinoquinoxaline derivatives: 3-bis(4-bromophenyl)benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-g]quinoxaline (QBr₂), 2,3-bis(4-(9,9-dimethylacridin-10(9H)-yl)phenyl)benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-g]quinoxaline (QAc₂),

and 2,3-bis(4-(10H-phenoxazin-10-yl)phenyl)benzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-g]quinoxaline (QPhox2). The charge carrier transport properties in QBr2, QAc2, and QPhox2 films are studied, with electron and hole mobilities determined using time-of-flight measurements, confirming the ambipolar charge transport of QPhox2. Thermal analysis of the materials using differential scanning calorimetry and thermogravimetry confirms their high thermal stability. The electrochemical properties of the new compounds are investigated using cyclic voltammetry, allowing for the determination of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels. Photophysical studies include absorption spectra, photoluminescence, and luminescence decay kinetics in solutions and solid films. The bromine-containing compound QBr2 exhibits phosphorescent emission, the phenoxazine-based compound QPhox2 demonstrates TADF emission, while the acridine-containing QAc2 shows a combination of both mechanisms. Due to the high-efficiency solid-state TADF (SSE-TADF) properties of QAc2 and QPhox2, OLEDs were fabricated using the following structure ITO/CuI(7nm)/TCTA(40nm)/EML(25nm)/TSPO1(10nm)/TPBi(20 nm)/Ca/Al, where the emitting layer (EML) was a doped system (host – guest) incorporating the studied compounds in a 3,3'-di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl (*m*CBP) matrix. The electroluminescent characteristics of the fabricated OLEDs, including brightness, emission spectra, and external quantum efficiency (EQE) as a function of voltage, were analyzed. The device based on QPhox2 demonstrated high efficiency (12.3%).

The third chapter focuses on the electroluminescent properties of organic 2D heterostructures with quantum well structures fabricated using the orange-emitting material 2,3,5,6-tetrakis(3,6-diphenylcarbazol-9-yl)-1,4-dicyanobenzene (4CzTPN-Ph) with TADF. The efficiency degradation of OLEDs in the red and near-infrared spectral regions is discussed, along with strategies for its mitigation. Two types of devices were fabricated: a reference device based on the host – guest system and devices with a triple quantum well cascade formed by alternating layers of 3,3'-di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl (*m*CBP) and diphenyl[4-(triphenylsilyl)phenyl]phosphine oxide (TSPO1). The spectral characteristics, electrical parameters, and the influence of potential barrier thickness on exciton recombination processes were analyzed. Optimal quantum well

formation conditions were identified, ensuring minimal electroluminescence spectrum shift and maximizing external quantum efficiency in the red spectral region. As a result, the second type of device exhibited slightly lower EQE values (1.13% and 1.29%); however, the advantage of OLEDs with a triple quantum well cascade, due to the narrow width of the quantum wells (5 nm), was a more spectrally pure red color with CIE coordinates (0.54, 0.35) and (0.58, 0.33), compared to the host – guest OLED spectrum with CIE coordinates (0.51, 0.38) and EQE = 1.9%. This approach effectively addresses the common issue of blue-shifted red emission in OLEDs utilizing the host – guest system.

The fourth chapter presents a study of newly synthesized anthraquinone derivatives 2-(3',6'-di-tert-butyl-9H-[3,9'-bicarbazol]-9-yl)anthracene-9,10-dione (AnCzDCz), 2-(3-(2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylacridin-10(9H)-yl)-9H-carbazol-9-yl)anthracene-9,10-dione (AnCzAc), and 2-(3-(10H-phenoxazin-10-yl)-9H-carbazol-9-yl)anthracene-9,10-dione (AnCzPO) with heterodonor substituents for the development of organic photodetectors capable of detecting low-intensity signals in the NIR region. A comprehensive analysis of the structural, thermal, electrochemical, photoelectric, and photophysical properties of the studied compounds AnCzDCz, AnCzAc, and AnCzPO was conducted. A comparison of experimental and theoretically calculated infrared (IR) spectra was performed to analyze the molecular structure, particularly the interactions between molecular fragments, intramolecular and intermolecular interactions, and the influence of molecular architecture on the spectral characteristics of the compounds. Based on the results of the complex studies of the newly synthesized compounds, it was found that thin films of ACzD' : TCTA mixtures exhibit characteristic spectra with enhanced absorption in the visible and near-infrared regions. The most substantial absorption was recorded for the AnCzPO compound. Therefore, photodetectors were fabricated based on a pure AnCzPO film and its solid-state molecular mixture with TCTA, using the structures ITO/AnCzPO (55 nm)/Ca/Al (200 nm) (Device A) and ITO/AnCzPO:TCTA (55 nm)/Ca/Al (200 nm) (Device B). The photodetectors' photosensitivity was investigated using impedance spectroscopy, revealing an anomalous enhancement of photosensitivity in the NIR range for Device B, which was

based on the molecular mixture AnCzPO:TCTA. This effect was attributed to the generation of triplet charge traps in the AnCzPO:TCTA complex.

Key words: TADF, semiconductor, nanostructure, luminescence, charge transfer, exciton, electron and hole traps, electronic structure, electron transport, host-guest system, impedance spectroscopy, infrared sensor, optical absorption, optical bandgap.

The list of author's publication:

Papers where a basic scientific results of the dissertation were published:

1. **Deva, L.**, Stanitska, M., Skhirtladze, L., Ali, A., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Obushak, M., Cekaviciute, M., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2024). Efficient Microwave Irradiation-Assisted Synthesis of Benzodioxinoquinoxaline and Its Donor-Variiegated Derivatives Enabling Long-Lived Emission and Efficient Bipolar Charge Carrier Transport. *ACS Materials Au*, 4(6), 628-642. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.4c00050>.
2. **Deva, L.** (2024). The Quantum Efficiency Roll-off-free Red Organic Light-emitting Diode via Quantum Well Structure. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 16(6), 06012. [https://doi.org/10.21272/jnep.16\(6\).06012](https://doi.org/10.21272/jnep.16(6).06012).
3. **Deva, L.**, Stakhira, P., Fitio, V., Debata, S., Dev, P., Karaush-Karmazin, N., Kuzyk, N., Yaremchuk, I., & Volyniuk, D. (2025). Organic Light-Emitting Devices with Quantum Well Structures Using Carbazole Derivative 4CzTPN-Ph as an Emitting Material. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 26(1), 01009–01022. <https://doi.org/10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2025.01009>.
4. Stanitska, M., **Deva, L.**, Minaev, B., Minaeva, V., Panchenko, O., Ågren, H., Volyniuk, D., Keruckiene, R., Khomyak, S., Maksymych, V., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2025). Hetero-Donors-Adorned Anthraquinones with Near Infra-Red Absorption for Solution-Processable Photodetectors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 332, 125805. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2025.125805>.
5. **Deva, L.**, Stakhira, P., Fitio, V., Guminilovych, R., Stanitska, M., & Volyniuk, D. (2025). Exploring Quantum Wells in OLED Technologies: A Comprehensive Review of

Applications and Advancements. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 26(2). 26(2), 02001 - 02047. <https://doi.org/10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2025.02001>.

Proceedings that certify the approval of the dissertation materials:

1. **Deva, L.**, Yaremchuk, I., Bulavinets, T., Barylo, H., Stakhira, P., Skhirtladze, L., Bezikonnyi, O., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. V. (2023). Yellow-Green High-Efficiency TADF OLED with Phenoxazine and Quinoxaline as Emitter. In *Eleventh International Conference on Radiation, Natural Sciences, Medicine, Engineering, Technology and Ecology (RAD 2023 Conference): Book of abstracts* (pp. 58). Herceg Novi, Montenegro, June 19-23, 2023. <https://doi.org/10.21175/rad.abstr.book.2023.14.3>.
2. **Deva, L.**, Kutsiy, S., Yaremchuk, I., Bulavinets, T., Stakhira, P., Skhirtladze, L., Bezikonnyi, O., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. V. (2023). Derivative of Phenoxazine and Quinoxaline as Green TADF Emitter for OLEDs. In *Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of 25th International Conference-School* (pp. 140). Palanga, Lithuania, August 21–25, 2023. <https://doi.org/10.5755/e01.2669-1930.2023>.
3. **Deva, L.** (2024). Near-Infrared Organic Photodetectors for Registration of Low-Intensity Signals. In *Young science in Volyn: research priorities and perspectives: Book of Abstracts of XVIII International scientific-practical conference of students and PhD students* (pp. 903-905). Lutsk, Ukraine, May 14-15, 2024. <https://ra.vnu.edu.ua/naukove-tovarystvo/moloda-nauka-volyni/>.
4. **Deva, L.**, Humnilovych, R., Sozanskyi, M., & Stadnik, V. (2024). Polymer Substrates for II Group Chalcogenide Quantum Wells: Perspectives for Wide Applications from Solar Cells, Optoelectronic Devices to Special-Purpose Clothing. In *Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry (APGIP-12): Book of Abstracts of XII International Scientific-Technical Conference* (pp.. 210-213). Lviv, Ukraine, May 20-24, 2024. <https://apgip.lviv.ua/wp-content/uploads/2024/07/apgip-12-abstracts.pdf>.
5. **Deva, L.** & Humnilovych, R. (2024). A^{II}B^{VI} Group Quantum Wells: Investigation of Dimensional Effects and Applications in High-Performance Semiconductor Devices and

Optoelectronics. In *Scientific Horizons of the XXI Century: Multidisciplinary Researches: Book of Abstracts of International Scientific Conference* (pp. 1239-1243). Uzhhorod, Ukraine, May 16 – 17, 2024.

6. Volyniuk, D., Stanitska, M., **Deva, L.**, Ghasemi, M., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2024). Enhancement of Efficiency of Red Organic Light-emitting Diodes Based on a New Derivative of Phenazine and Diphenylamine by a Quantum Well Approach. In *Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of 26th International Conference-School* (p. 61). Palanga, Lithuania, August 26–30, 2024. <https://doi.org/10.5755/e01.2669-1930.2024>.

7. Stanitska, M., **Deva, L.**, Skhirtladze, L., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2024). Tuning the Origin of Delayed Emission in Donor-Ornamented Benzodioxinoquinoxalines: Theoretical and Experimental Study. In *Baltic Polymer Symposium 2024 (BPS 2024): Book of Abstracts of 22nd International Scientific Conference* (p. 69). Birštonas, Lithuania, September 17–19, 2024. <https://doi.org/10.5755/e01.3030-1378.2024>.

Papers that further present the findings of the dissertation:

1. Stakhira, P. Y., Deva, L. R., Stanitska, M. O., Minaev, B. P., & Minaeva, V. O. (2025). Method for Fabricating an Organic Photodetector for Detecting Low-Intensity Signals in the Near-Infrared Spectral Region (Patent No. 158114). Published on 01.01.2025, Bulletin No. 1/2025. Application No. u202402041 filed on 18.04.2024 with the State Intellectual Property Office of Ukraine. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1835493/>.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ I. СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЧІ І ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧІ ОПТИЧНОГО І БЛИЖНЬОГО ІНФРАЧЕРВОНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ АМБІПОЛЯРНИХ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА СТРАТЕГІЇ ЇХ ВДОСКОНАЛЕННЯ.....	28
1.1. Механізми випромінювання в органічних матеріалах і пристроях.....	30
1.2. Молекулярний дизайн та використання TADF-сполук у приладах органічної наноелектроніки.....	35
1.3. Особливості впровадження технології квантових ям в органічних світловипромінювальних структурах.....	39
1.4. Органічні фотодетектори для реєстрації сигналів у ближній інфрачервоній області спектра.....	56
1.5. Висновки до першого розділу.....	63
РОЗДІЛ II. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВОСИНТЕЗОВАНИХ АМБІПОЛЯРНИХ ПОХІДНИХ БЕНЗОДІОКСИНОХІНОКСАЛІНУ ТА ВИГОТОВЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СВІТЛОДІОДІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	64
2.1. Дослідження транспортних властивостей носіїв заряду в плівках досліджуваних сполук.....	66
2.2. Дослідження термічних властивостей новосинтезованих сполук QBr ₂ , QAc ₂ , QPhox ₂	71
2.3. Електрохімічні та фотоелектричні властивості сполук QBr ₂ , QAc ₂ і QPhox ₂	74
2.4. Фотофізичні та кінетичні властивості новосинтезованих сполук QBr ₂ , QAc ₂ , QPhox ₂	77
2.5. Формування та дослідження електролюмінесценції OLED-структур на основі новосинтезованих емітерів QAc ₂ і QPhox ₂ в матриці <i>mCBP</i>	106
2.6. Висновки до другого розділу.....	111

РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНІЧНИХ НАНОРОЗМІРНИХ 2D - ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОМАРАНЧЕВОГО TADF-ЕМІТЕРА 4CzTPN-Ph.....	114
3.1. Обґрунтування вибору матеріалів для формування емісійних шарів розроблених OLED.....	115
3.2. Формування органічних світловипромінювальних структур із затриманою флуоресценцією на основі технології квантових ям.....	118
3.3. Розрахунок дискретних рівнів електронів та дірок в квантових ямах.....	125
3.4. Висновки до третього розділу.....	131
РОЗДІЛ IV. РОЗРОБЛЕННЯ ОРГАНІЧНОГО ФОТОПРИЙМАЧА ДЛЯ РЕЄСТРАЦІЇ СИГНАЛІВ НИЗЬКОЇ ІНТЕНСИВНОСТІ В БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНИЙ ОБЛАСТІ СПЕКТРА НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ АНТРАХІНОНУ З ГЕТЕРОДОНОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ.....	133
4.1. Порівняльний аналіз теоретично розрахованих ІЧ-спектрів AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO з експериментальними FTIR-спектрами.....	135
4.2. Термічні, електрохімічні та фотоелектричні властивості сполук AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO.....	144
4.3. Фотофізичні властивості новосинтезованих сполук AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO.....	147
4.4. Комплекси перенесення заряду новосинтезованих молекул A-D-D' з TSTA.....	162
4.5. Дослідження фотопровідності органічних гетероструктур на основі новосинтезованих напівпровідників.....	168
4.6. Висновки до четвертого розділу.....	176
ВИСНОВКИ.....	178
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	180
ДОДАТОК А.....	213
ДОДАТОК Б.....	216

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

BHJ	об'ємний гетероперехід
CCL	шар контролю зарядів
CIE	Міжнародна комісія з освітлення
CT	перенесення зарядів
CV	циклічна вольтамперометрія
DFT	теорія функціоналу густини
D-A	донор-акцептор
EL	електролюмінесценція
ELQY	квантовий вихід електролюмінесценції
EML	випромінювальний шар
EQE	зовнішня квантова ефективність
ETL	електронно-транспортний шар
FR	темно-червона область спектра
FT-NIR	ближній інфрачервоний діапазон з перетворенням Фур'є
FTO	оксид олова, легований фтором
FWHM	ширина на напіввисоті спектра
HL	дірково-інжекційний шар
HLCT	гібридний локалізований стан із перенесенням заряду
HOMO	найвища зайнята молекулярна орбіталь
HTL	дірково-транспортний шар
IPD	неорганічний фотодетектор
IQE	внутрішня квантова ефективність
ISC	міжсистемний перехід
ITO	оксид індію та олова
LE	локальне збудження
LUMO	найнижча вакантна молекулярна орбіталь
MQW	багатошарова структура квантових ям
NIR	ближня інфрачервона область спектра

OLED	органічний світловипромінювальний діод
OPD	органічний фотодетектор
PBL	потенціальний бар'єрний шар
PCM	модель поляризованого континууму
Phos.	фосфоресценція
PL	фотолюмінесценція
PLQY	квантовий вихід фотолюмінесценції
PWL	шар потенціальної квантової ями
QW	квантова яма
RISC	зворотний міжсистемний перехід
RTP	фосфоресценція при кімнатній температурі
SOC	спін-орбітальна взаємодія
SSE-TADF	термічно активована затримана флуоресценція в твердому стані
STA	синглет-триплетна анігіляція
TADF	термічно активована затримана флуоресценція
THF	тетрагідрофуран
TOF	часопролітний метод
TPA	триплет-поляронна анігіляція
TTA	триплет-триплетна анігіляція
UV	ультрафіолетова область спектра
VAX	вольт-амперна характеристика
ДСК	диференціальна сканувальна калориметрія
TGA	термогравіметричний аналіз

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Розширення функціональних властивостей електронних пристроїв на органічній основі та покращення їх конкурентоспроможності щодо традиційних електронних пристроїв є нетривіальним і складним завданням сучасної органічної електроніки. Для таких застосувань, як OLED-дисплеї, зокрема гнучкі, органічні фотоперетворювачі, сенсорика та пристрої фотодинамічної терапії, ефективно використовуються нанотехнологічні розробки, спрямовані на маніпулювання архітектурою базових органічних гетероструктур на основі новітніх функціональних органічних сполук з унікальними властивостями у наномасштабі (1–100 нм). В цьому контексті особливо перспективними є органічні матеріали з внутрішньомолекулярним перенесенням заряду, що складаються з донорних (D) і акцепторних (A) фрагментів. Такі сполуки знайшли широке застосування для генерації термічно активованої затриманої флуоресценції в сучасних OLED. Ці матеріали, які не містять металів, є привабливими завдяки ефективним процесам зворотного міжсистемного переходу, що забезпечує високі показники ефективності OLED.

Однак розроблення ефективних випромінювачів такої природи в червоній та в ближній інфрачервоній області просувається відносно повільно, що можна пояснити необхідністю компромісу між ортогональністю архітектури складних сполук D-A та помірним збільшенням енергетичної щільності між збудженими синглетними та триплетними станами. Існують також передумови для оптимістичних очікувань щодо впровадження органічних амбіполярних напівпровідників з внутрішньомолекулярним перенесенням енергії у технології виготовлення сенсорів для детектування червоного і ближнього інфрачервоного випромінювання. Такий підхід може бути ефективним з точки зору чутливості та селективності за довжиною хвилі виявлення світла. Сучасні органічні інфрачервоні детектори здебільшого розробляються на основі органічних напівпровідників, які зазвичай використовуються в органічних сонячних елементах (наприклад, фулерени, фталоціаніни, полімери p-/n-типу), синтез яких не є тривіальним завданням. Проте ці напівпровідники не повністю

задовольняють вимоги до електроактивних матеріалів, призначених для фотодетектування, зокрема щодо оптимального діапазону поглинання, здатності до посилення фотоносіїв, а також властивостей перенесення та вилучення заряду.

Таким чином, спрямування дисертаційної роботи на розроблення нових підходів до застосування молекулярних D-A напівпровідникових сполук у приладах органічної електроніки з нанотехнологічним налаштуванням є актуальним науково-практичним завданням.

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

Дисертація відповідає науковому напрямку кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка», а саме: «Розроблення нових підходів до побудови засобів електронної техніки, методів моделювання та дослідження інноваційних технологій в електроніці, оптоелектроніці та сенсоріці». Дисертаційне дослідження виконано в межах наступних держбюджетних науково-дослідних робіт і міжнародних грантів:

- Проєкт міжнародного обміну Горизонт Європа HELIOS «Стратегія досліджень та інновацій Національного університету «Львівська політехніка» з біловипромінювальних органічних систем освітлення» (ЄС, грантова угода № 101155017 – HELIOS – HORIZON-WIDERA-2023-ACCESS-02-02, тривалість проєкту 2024 – 2027 рр.).

- «Низькорозмірні структури для підсилення квантового виходу люмінесценції у високоефективних фосфоресцентних світловипромінюючих пристроях» (НФДУ, номер державної реєстрації 0124U003833, термін виконання 2024 – 2026 рр.);

- «Теоретичні та експериментальні основи хімічного синтезу модифікованих плівкових напівпровідників типу A^2B^6 для альтернативної енергетики» (МОН України, номер державної реєстрації 0124U000522, термін виконання 2024-2026 рр.);

- «Ефективні нанокристалічні матеріали на основі халькогенідів металів для оптико-електронних систем» (МОН України, номер державної реєстрації 0124U000760, термін виконання 2024–2026 рр.);

- Українсько-литовський міжнародний науково-дослідний проєкт: «Розроблення високоефективних світловипромінювальних наноструктур на квантових ямах для органічних електролюмінесцентних пристроїв, що випромінюють в червоній та інфрачервоній областях спектру» (МОН України, номер державної реєстрації 0124U002941, термін виконання 2024-2025 рр.);

- «Органічний пристрій з внутрішнім підсиленням фотоструму для реєстрації сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра» (МОН України, номер державної реєстрації 0123U101690, термін виконання 2023-2025 рр.);

- Проєкт міжнародного обміну Горизонт 2020 MEGA «Випромінювачі, які не містять важких металів для джерел освітлення нового покоління» (ЄС, грантова угода № 823720 – MEGA- H2020-MSCA-RISE-2018, тривалість проєкту 2019 – 2023 рр.).

Мета і завдання дослідження. *Метою* дисертаційного дослідження є розроблення нових підходів щодо застосування новосинтезованих донорно-акцепторних напівпровідникових сполук у приладах органічної наноелектроніки, зокрема органічних світловипромінювальних діодах і фотоприймачах, чутливих у ближній інфрачервоній області спектра.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні **завдання:**

- проаналізувати останні технологічні досягнення у сфері виготовлення високоефективних світловипромінювальних і фоточутливих нанорозмірних структур;
- обрати органічні матеріали із оптимальними властивостями, що формуються з донорних (D) і акцепторних (A) фрагментів і характеризуються термічно активованою затриманою флуоресценцією;
- провести комплексні дослідження транспортних, термічних, електрохімічних, фотофізичних та фотоелектричних властивостей новосинтезованих

- органічних напівпровідників та структур на їх основі, для подальшого формування ефективних пристроїв органічної наноелектроніки;
- розробити органічні наноструктури зеленого кольору свічення на основі легованої системи «гість-господар» з використанням новосинтезованих похідних бензодіоксинаноксалину донорно-акцепторного типу, а саме: 3-біс(4-бромфеніл)бензо[5,6][1,4]діоксинаноксалин (QBr2), 2,3-біс(4-(9,9-диметилакридин-10(9H)-іл)феніл)бензо[5,6][1,4]діоксинаноксалин (QAc2) і 2,3-біс(4-(10H-феноксазин-10-іл)феніл)бензо[5,6][1,4]діоксинаноксалин (QPhox2);
 - розробити і оптимізувати органічні пристрої зі структурою множинних квантових ям на основі амбіполярних молекул широкозонних напівпровідників 3,3'-ді(9H-карбазол-9-іл)-1,1'-біфеніл (*mCBP*) і дифеніл[4-(трифенілсиліл)феніл]фосфіноксид (TSP01), вузькозонного помаранчевого емітера 2,3,5,6-тетракіс(3,6-дифенілкарбазол-9-іл)-1,4-диціанобензен (4CzTPN-Ph), а також порівняти їх світлові характеристики з еталонним пристроєм без квантових ям на основі системи «гість-господар»;
 - дослідити вплив технологічних параметрів формування органічних структур із квантовими ямами, зокрема товщини та молекулярної будови матеріалів квантових ям, а також ефекту просторової локалізації екситонів і їхньої взаємодії з бар'єрними шарами, на енергоефективність та оптичні характеристики отриманих структур;
 - розробити структури та дослідити фотопровідність органічних фотоприймачів в ближній інфрачервоній області спектра з використанням новосинтезованих сполук з архітектурою A-D-D', що містять різні донорні (D) фрагменти та акцепторну (A) частину на основі антрахінону: 2-(3',6'-ди-*трет*-бутил-9H-[3,9'-бікарбазол]-9-іл)антрацен 9,10-діон (AnCzDCz), 2-(3-(2,7-ди-*трет*-бутил-9,9-диметилакридин-10(9H)-іл)-9H-карбазол-9-іл)антрацен-9,10-діон (AnCzAc) та 2-(3-(10H-феноксазин-10-іл)-9H-карбазол-9-іл)антрацен-9,10-діон (AnCzPO).

Об'єкт дослідження – виготовлені органічні світловипромінювальні діоди з використанням легованої системи «гість-господар» і технології квантових ям, а також фотоприймачі, чутливі у ближній інфрачервоній області спектра, на основі новосинтезованих амбіполярних органічних напівпровідникових сполук.

Предмет дослідження – механізми випромінювання, зокрема термічно активована затримана флуоресценція (TADF), внутрішньо- та міжмолекулярні взаємодії D-A молекул, процеси перенесення зарядів, а також комплексні фізико-хімічні властивості новосинтезованих органічних напівпровідникових матеріалів і наноструктур на їх основі.

Для виконання поставлених завдань було використано наступні **методи досліджень**:

- наукові літературні джерела за напрямом дисертаційних досліджень (підручники, статті та web-ресурси);
- часопролітний метод (TOF) для визначення рухливості носіїв заряду в тонких органічних плівках;
- диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК) та термогравіметричний аналіз (ТГА) для оцінки термічної стабільності сполук;
- циклічна вольтамперометрія (CV) для дослідження окисно-відновних властивостей;
- фотоелектронна емісійна (ФЕ) спектроскопія для дослідження електронної структури матеріалів;
- оптична та ІЧ-спектроскопія, вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія для вивчення фотофізичних і фотоелектричних властивостей;
- термовакuumне нанесення і спін-коутинг (метод центрифугування) для формування тонких плівок досліджуваних сполук, а також гетероструктур на їх основі;
- комплекс вимірювального обладнання для дослідження електролюмінесцентних властивостей органічних наноструктур.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у вирішенні науково-практичного завдання щодо нанотехнологічного налаштування архітектури приладів органічної електроніки на основі амбіполярних напівпровідникових сполук. З цією метою вперше встановлено, що:

- молекулярна суміш AnCzPO:TCTA характеризується аномальною фотопровідністю в NIR-діапазоні, зумовленою активізацією пасток на триплетних комплексах перенесення заряду при освітленні ІЧ-випромінюванням;
- емітер на основі новосинтезованої похідної QBr2 характеризується флюорисцентним механізмом випромінювання в наносекундному діапазоні (0,64 нс);
- в тонких плівках сполук на основі феноксазину і акридину (QPhox2 і QAc2) виявлено явище термічно активованої затриманої флуоресценції зеленого кольору свічення (SSE-TADF);
- характерною особливістю плівки сполуки QAc2 є поєднання двох механізмів, зокрема TADF-випромінювання з фосфоресценцією при кімнатній температурі (RTP) із часом згасання фотолюмінесценції (PL), що наближається до 7 мс;
- похідні, які містять фрагменти акридину та феноксазину, виявили біполярний транспорт заряду (рухливість дірок і електронів для сполук QAc2 та QPhox2 становлять $2,7 \times 10^{-5}$; $3,5 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, і $3,2 \times 10^{-4}$; $1,5 \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, відповідно);
- новосинтезовані сполуки QBr2, QAc2, QPhox2 характеризуються високою термічною стабільністю і 5 %-ою втратою ваги при температурах 330 °C, 432°C і 460°C, відповідно. Потенціали іонізації твердих плівок матеріалів QAc2 і QPhox2 рівні 5,66 eV та 5,52 eV, а значення електронної спорідненості - 2,9 eV та 2,83 eV, відповідно.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробленні нових підходів та вдосконаленні технології виготовлення приладів органічної наноелектроніки, зокрема OLED-дисплеїв, світлових панелей, оптичних сенсорів та інфрачервоних детекторів. Зокрема:

- розроблено високоефективний органічний світлодіод зеленого кольору свічення на основі нового амбіполярного матеріалу із TADF-механізмом випромінювання. Електролюмінесцентний прилад зі світловипромінювальним шаром на основі похідної бензодіоксинохіноксаліну, що містить фрагменти феноксазину (QPhox2), продемонстрував максимальні значення яскравості понад 28000 кд/м² при 10 мА/см² і зовнішньої квантової ефективності 12,3 %. Колірні координати (x, y) цього пристрою становлять (0,37; 0,53), що відповідає стандарту Міжнародної комісії з освітлення CIE (Commission Internationale de l'Éclairage);
- в роботі вирішена проблема зсуву спектра червоного випромінювання в короткохвильову область, що притаманна OLED-структурам FR/NIR область випромінювання, шляхом впровадження нанотехнологічного підходу в архітектуру пристрою квантових ям. В результаті розроблені MQW-OLED-структури характеризувалися вузьким спектром електролюмінесценції з випромінюванням (FWHM = 70 нм) спектрально чистого червоного кольору (0,54; 0,35) і (0,58; 0,33) і стабільністю роботи;
- емпіричним шляхом встановлено оптимальні технологічні товщини функціональних шарів для формування квантових ям (5 нм) з метою забезпечення ефективною локалізації екситонів в органічних емітерах;
- запропоновано новий концептуальний підхід детектування сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра (750–950 нм), зокрема розроблено і виготовлено органічний фотоприймач на основі молекулярної суміші похідної антрахінону з феноксазиновим замісником (AnCzPO) та TCTA зі структурою ITO/AnCzPO : TCTA (55 нм)/Ca (50 нм)/Al (200 нм). Крім того, оптимізовано склад активного шару, зокрема емпірично визначено

оптимальне масове співвідношення компонентів 20 % : 80 %. Характерною особливістю функціонування виготовленої структури є зменшення провідності на три порядки внаслідок дії слабого інфрачервоного випромінювання ($\lambda > 750$ нм).

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні аналізу науково-технічної літератури за темою дисертаційного дослідження, активній участі у формулюванні наукових завдань, визначенні та обґрунтуванні мети дослідження, а також у виконанні експериментальної частини роботи. Автор особисто провела спектроскопічні дослідження, аналіз термічних, електрохімічних та фотофізичних властивостей нових амбіполярних органічних матеріалів, а також брала участь у розробленні архітектури органічних світловипромінювальних пристроїв. Крім того, здобувач оптимізувала структуру органічного фотоприймача для реєстрації сигналів низької інтенсивності у ближній інфрачервоній області спектра, що стало підставою для отримання патенту на корисну модель. Автор активно співпрацювала з науковими колегами та з науковим керівником д.т.н, проф., проф. Стахірюю П.Й. на різних етапах дослідження, опрацьовувала отримані результати, формулювала теоретичні висновки, а також брала безпосередню участь у написанні наукових статей і підготовці доповідей на конференціях.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на міжнародних і всеукраїнських науково-практичних конференціях, семінарах, наукових школах в Україні та за кордоном:

- 11th International Conference on Radiation, Natural Sciences, Medicine, Engineering, Technology and Ecology (RAD 2023 Conference), Herceg Novi, Montenegro, June 19–23, 2023.
- 25th International Conference-School «Advanced Materials and Technologies», Palanga, Lithuania, August 21–25, 2023.
- XVIII Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих учених «Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень», Луцьк, Україна, 14–15 травня 2024 р.

- Міжнародна наукова конференція «Наукові горизонти XXI століття: мультидисциплінарні дослідження», Ужгород, Україна, 16–17 травня 2024 р.
- XII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості (APGIP-12)», Львів, Україна, 20–24 травня 2024 р.
- 26th International Conference-School «Advanced Materials and Technologies», Palanga, Lithuania, August 26–30, 2024.
- 22nd International Scientific Conference «Baltic Polymer Symposium 2024 (BPS 2024)», Birštonas, Lithuania, September 17–19, 2024.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 13 наукових працях, з них 5 статей у наукових періодичних виданнях інших держав та виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз даних (Scopus та Web of Science), 7 тез доповідей та матеріалів міжнародних і всеукраїнських науково-практичних конференцій, 1 патент України на корисну модель.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (265 найменувань) та двох додатків. Основна частина роботи викладена на 161 сторінці. Загальний обсяг дисертації становить 216 сторінок та містить 64 рисунки, 24 таблиці.

РОЗДІЛ I. СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЧІ І ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧІ ОПТИЧНОГО І БЛИЖНЬОГО ІНФРАЧЕРВОНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ АМБІПОЛЯРНИХ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА СТРАТЕГІЇ ЇХ ВДОСКОНАЛЕННЯ

Органічні світловипромінювальні діоди (OLED) привертають значну увагу завдяки їхнім перспективним застосуванням у повноколірних дисплейних панелях та екологічно безпечних джерелах світла, починаючи з перших досліджень Tang та Van Slyke 1987 року у цій галузі [1]. Протягом останніх десятиліть докладено значних зусиль у науковій спільноті та промисловості для розроблення високоефективних OLED із покращеними характеристиками, зокрема світловою ефективністю, кольоровою гамою, стабільністю роботи пристроїв і вдосконаленими технологіями виготовлення [2-4]. На сьогодні OLED широко застосовуються у побутовій електроніці, включно зі смартфонами, цифровими камерами та телевізорами з надвисокою роздільною здатністю. Однак подальше вдосконалення характеристик OLED залишається актуальним завданням для забезпечення їхньої конкурентоспроможності як джерел світла та дисплейних технологій відповідно до сучасних стандартів [5-6].

Одним із ключових викликів у створенні високоефективних OLED є проектування та синтез удосконалених полімерних і маломолекулярних світловипромінювальних матеріалів з відповідними електричними та оптичними властивостями, що забезпечують ефективне використання як синглетних, так і триплетних екситонів для перетворення енергії [7-8]. Вагому роль у цьому відіграють амбіполярні органічні напівпровідники, здатні ефективно транспортувати як електрони, так і дірки, що сприяє оптимізації процесів рекомбінації носіїв заряду та підвищенню квантового виходу випромінювання. Крім того, ефективність процесів перенесення заряду значною мірою залежить від інжекції носіїв заряду, що визначається електронними властивостями транспортних матеріалів та архітектурою пристрою [9]. З огляду на те, що архітектура OLED суттєво впливає на робочу напругу та світлову ефективність, її

оптимізація є ще однією важливою проблемою. Незважаючи на різноманітність конструктивних рішень, усі високоєфективні OLED характеризуються багатошаровою тонкоплівковою структурою, що має істотний недолік — значна частка згенерованих фотонів залишається захопленою всередині пристрою через невідповідність показників заломлення між функціональними плівками [10-12]. Як наслідок, лише 20–30 % випромінювальної енергії виходить за межі пристрою, що значно обмежує можливості створення OLED із високою ефективністю. Тому розроблення стратегій підвищення ефективності екстракції випроміненого світла залишається одним із ключових завдань на шляху до створення OLED нового покоління.

Пошук ефективних світловипромінювальних матеріалів є однією з найбільш актуальних і комерційно привабливих проблем сучасної науки, що сприяє стрімкому розвитку технологій електролюмінесценції та фотоелектричних перетворень. Водночас, інші важливі аспекти взаємоперетворення світла та електрики, зокрема детектування випромінювання, залишаються менш дослідженими. Використання амбіполярних органічних напівпровідників відкриває нові можливості не лише для створення OLED, а й для розроблення ефективних фоточутливих структур. Такі матеріали широко застосовуються в молекулярній електроніці, включно з мобільними та гнучкими дисплеями [13, 14], датчиками [15], телевізійними панелями, освітлювальними системами, фотоелектричними пристроями, технологіями інформаційного шифрування та біозображення [16].

Останнім часом особливий інтерес викликають органічні матеріали, що випромінюють у ближній інфрачервоній (NIR) області спектра. Це зумовлено їхнім потенціалом для застосування у фотодинамічній терапії, генерації синглетного кисню, інформаційних технологіях, сонячній енергетиці та інших галузях. Зокрема, синтез та оптимізація червоних і NIR-випромінювачів привертають значну увагу завдяки їхньому використанню в медичних технологіях, біозображеннях, сенсорах і телекомунікаційних пристроях [15]. Унікальні спектральні характеристики таких матеріалів дозволяють ефективно

використовувати як синглетні, так і триплетні екситони, забезпечуючи високу ефективність випромінювання у NIR-діапазоні [15-17]. Це відкриває широкі перспективи для застосування органічних матеріалів у системах дистанційного зондування, нічного бачення та інших високотехнологічних пристроях молекулярної оптоелектроніки [14, 15].

У цьому розділі спочатку розглянуто основні принципи механізмів випромінювання в органічних електролюмінесцентних матеріалах і пристроях, що дає змогу краще зрозуміти принципи проєктування їхньої архітектури. Далі систематизовано та проаналізовано підходи до створення ефективних органічних світловипромінювальних пристроїв, включно з використанням легованих систем «гість-господар» на основі TADF-емітерів. Окрему увагу приділено технології квантових ям, що є перспективною стратегією для покращення світловіддачі та стабільності OLED-дисплеїв і освітлювальних пристроїв. Крім того, розглянуто новітні досягнення у розробленні органічних фотодетекторів, чутливих у ближній інфрачервоній області спектра, та їхні перспективи для створення високочутливих фотоприймачів нового покоління.

1.1. Механізми випромінювання в органічних матеріалах і пристроях

У процесі електролюмінесценції світло утворюється внаслідок рекомбінації екситонів (дірково-електронних пар) у світловипромінювальному шарі OLED-пристроїв [18, 19]. Відповідно до спінової статистики, очікується, що рекомбінація зарядів відбувається на синглетних і триплетних станах у співвідношенні 1:3 [20]. Найважливішим параметром для оцінювання ефективності пристрою є зовнішня квантова ефективність (EQE), яка розраховується за формулою:

$$\eta_{EQE} = \eta_{out} \cdot \Phi_F \cdot \eta_r \cdot \gamma = \eta_{out} \cdot \eta_{IQE}, \quad (1.1)$$

де η_{out} — коефіцієнт виходу світла (зазвичай вважається рівним 0,22), Φ_F — квантовий вихід фотолюмінесценції (PL), η_r — ефективність утворення випромінювальних екситонів, а γ — коефіцієнт балансування носіїв заряду [21]. Перехід синглетного екситона у основний стан спричиняє появу швидкої флуоресценції (Рис. 1.1А), тоді як випромінювання при переході з триплетного

стану в основний є спін-забороненим міжсистемним переходом (ISC), що теоретично обмежує внутрішню квантову ефективність (IQE) на рівні 25%.

Для отримання ефективних флуоресцентних матеріалів необхідно пригнічувати безвипромінювальні переходи синглетних екситонів, тобто швидкість флуоресценції (K_F) має бути значно вищою за швидкість безвипромінювального переходу (K_{nr}). Однак, навіть якщо γ , і Φ_F наближаються до 100%, максимальне значення квантового виходу електролюмінесценції для флуоресцентних випромінювачів може досягати лише 5,5%, оскільки верхня межа ефективності використання екситонів становить 25% (OLED-пристрої першого покоління) [22].

Завдяки значним зусиллям науковців виявлено можливість подолання цього обмеження шляхом безпосереднього використання триплетних екситонів або їхнього перетворення на синглетні екситони [23–26]. Безпосередній випромінювальний розпад триплетних екситонів призводить до появи фосфоресценції, що потребує застосування фосфоресцентних випромінювачів на основі металоорганічних комплексів із перехідними металами, такими як іридій (Ir), платина (Pt) та рутеній (Ru). Вони значно посилюють спін-орбітальну взаємодію (SOC), що підвищує інтенсивність фосфоресценції (OLED-пристрої другого покоління). Однак широкомасштабна комерціалізація фосфоресцентних матеріалів ускладнена високою вартістю цих дорогоцінних металів і потенційною екологічною небезпекою [27–33]. Триплетні екситони також можна використовувати шляхом їхнього перетворення у синглетні екситони через процес зворотного міжсистемного переходу (RISC). На основі цього механізму виділяють три основні канали переходу: термічно активована затримана флуоресценція, гібридний локалізований стан із перенесенням заряду (HLCT) і триплет-триплетна анігіляція (TTA).

TADF є одним із найперспективніших методів ефективного використання триплетних екситонів, що передбачає процес зворотного міжсистемного переходу (RISC) екситонів із триплетного стану (T_1) у синглетний стан (S_1) за допомогою теплової енергії, отриманої з навколишнього середовища, після чого відбувається

випромінювання у вигляді флуоресценції (Рис. 1.1Б) [34, 35]. Як синглетні, так і триплетні екситони можуть бути використані для випромінювання світла, що теоретично забезпечує внутрішню квантову ефективність (IQE) TADF-матеріалів на рівні 100 % (OLED-пристрої третього покоління) [36], що майже дорівнює ефективності фосфоресцентних OLED. У 2011 році Endo та ін. [37] вперше продемонстрували майже 100% IQE в OLED, використовуючи повністю органічний TADF-люмінофор, і досягли зовнішньої квантової ефективності (EQE) 5,3%, що майже перевищило теоретичну межу для традиційних флуоресцентних матеріалів.

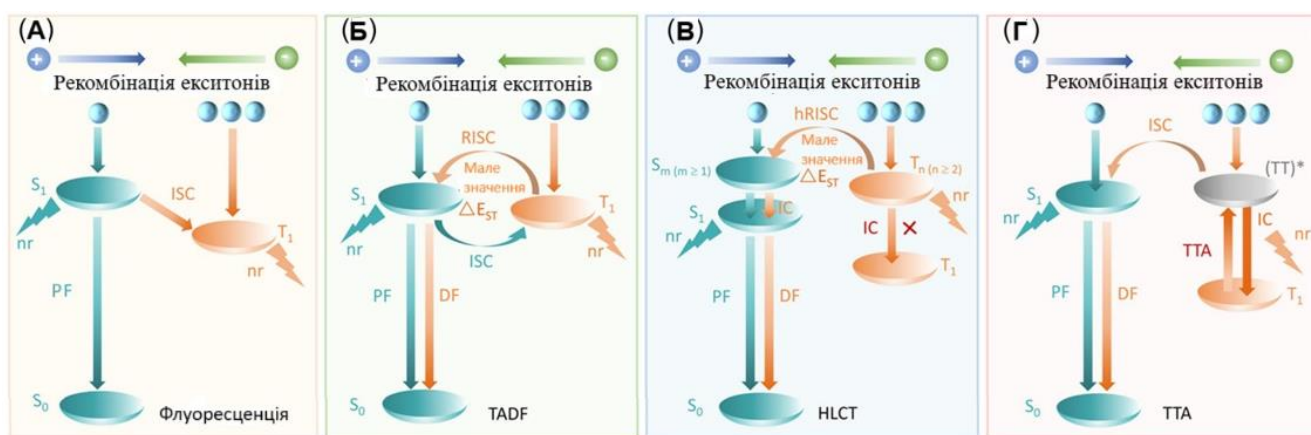


Рис. 1.1. *Механізми випромінювання у OLED: (А) флуоресценція, (Б) TADF, (В) HLCT та (Г) TTA. (ΔE_{ST} – енергетична щілина між першим збудженим синглетним і триплетним станами; DF – затримана флуоресценція; F – флуоресценція; ISC – міжсистемний перехід; HLCT – гібридний локалізований стан із перенесенням заряду; hRISC – міжсистемний перехід високого порядку; IC – внутрішній системний перехід; nr – безвипромінювальний перехід; PF – швидка флуоресценція; RISC – зворотний міжсистемний перехід; TADF – термічно активована затримана флуоресценція; TTA – триплет-триплетна анігіляція).*

Згідно з правилом Хунда, енергія синглетного збудженого стану (S_1) значно перевищує енергію триплетного стану (T_1), тому у звичайних флуоресцентних матеріалах швидкість міжсистемного переходу (K_{ISC}) зазвичай на два-три порядки вища за швидкість зворотного міжсистемного переходу (K_{RISC}), що унеможливорює RISC-процес для триплетних екситонів [38]. Ключовим фактором для реалізації

TADF є прискорення процесу RISC. Більше того, висока швидкість RISC не лише підвищує ефективність використання екситонів, але й зменшує концентрацію триплетних екситонів, що дозволяє уникнути зниження ефективності пристрою, спричиненого триплет-триплетною анігіляцією (TTA), синглет-триплетною анігіляцією (STA) та триплет-поляронною анігіляцією (TPA). Відповідно до розподілу Больцмана:

$$K_{\text{RISC}} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (1.2)$$

де ΔE_{ST} — енергетична щілина між станами S_1 і T_1 , k_{B} — стала Больцмана, а T — температура. Можна помітити, що K_{RISC} обернено пропорційне до ΔE_{ST} , що вказує на можливість прискорення процесу K_{RISC} шляхом зменшення ΔE_{ST} [39]. Коли ΔE_{ST} достатньо мала ($< 0,1$ eV), енергетичний бар'єр можна подолати за допомогою температури навколишнього середовища [40]. Крім того, ΔE_{ST} корелює з енергетичною взаємодією електронів (J) [41], що можна виразити як:

$$\Delta E_{\text{ST}} = E_{\text{S}} - E_{\text{T}} = 2J. \quad (1.3)$$

J залежить від перекриття електронних густин між найвищою заповненою молекулярною орбіталлю (HOMO) та найнижчою вакантною молекулярною орбіталлю (LUMO):

$$J = \iint \Phi_{\text{HOMO}}(r_1) \Phi_{\text{LUMO}}(r_2) \frac{1}{|r_2 - r_1|} \Phi_{\text{HOMO}}(r_2) \Phi_{\text{LUMO}}(r_1) dr_1 dr_2, \quad (1.4)$$

де Φ_{HOMO} та Φ_{LUMO} представляють просторові розподіли HOMO та LUMO відповідно, а r_1 та r_2 — це вектори положення [42]. Таким чином, мале значення ΔE_{ST} можна досягти через розділення граничних молекулярних орбіталей (FMO). У молекулярному проектуванні електронні донори (D) та акцептори (A) зазвичай вводяться одночасно, де D забезпечує HOMO, а A надає LUMO. Просторове розділення D та A через молекулярну структуру призводить до розподілу HOMO та LUMO, що спричиняє мале значення ΔE_{ST} . [43, 44].

Іншим способом досягнення швидкого K_{RISC} є розділення HOMO та LUMO за допомогою кількох резонансних ефектів [45, 46]. На відміну від молекулярної конфігурації, де донор та акцептор розділені (D–A), багаторезонансний TADF-

випромінювач генерується шляхом поєднання та розташування атомів із протилежними резонансними ефектами в одному π -спряженому плані, що характеризується почерговим розподілом НОМО та LUMO на атомах, які відштовхують та притягують електрони відповідно. Варто зазначити, що завдяки відповідному інтегралу перекриття граничних молекулярних орбіталей, мале значення ΔE_{ST} та велика осциляційна сила (f) можуть бути досягнуті одночасно [47, 48]. При цьому, цей унікальний механізм дозволяє мінімізувати зв'язуючий і антизв'язуючий характер, значною мірою знижуючи молекулярне віброне (коливальне) з'єднання та вібраційну релаксацію через молекулярні орбіталі без зв'язку. В результаті ці випромінювачі мають спектрально чистіший колір випромінювання та високу ефективність фотолюмінесценції, що вимірюється через квантовий вихід фотолюмінесценції (PLQY), завдяки надзвичайно гострому піку випромінювання з вузькою спектральною шириною на піввисоті (FWHM), що демонструє величезний потенціал для OLED (так звані OLED-пристрої четвертого покоління).

HLCT є гібридним або змішаним станом локального збудження (LE) та стану перенесення зарядів (CT), де низькоенергетичні синглетні та триплетні збуджені стани мають характеристики LE з великою енергетичною щільністю, а високі збуджені стани мають характеристики CT з малою енергетичною щільністю. Подібно до матеріалів TADF, матеріали HLCT також можуть використовувати триплетні екситони та порушувати обмеження спін-статистики, досягаючи 100% IQE. Однак процес RISC для HLCT відбувається від високозбудженого триплетного стану до синглетного збудженого стану ($T_n \rightarrow S_m$, $n \geq 2$, $m \geq 1$) (Рис. 1.1В), що суттєво відрізняється від процесу TADF (від T_1 до S_1) [49]. Крім того, у HLCT-матеріалах значна енергетична різниця між низько розташованими синглетними та триплетними станами обмежує ефективність використання триплетних екситонів, що призводить до менш ефективного випромінювання та супроводжується швидкою внутрішньою конверсією (IC), знижуючи квантовий вихід.

Що стосується механізму TTA, то відповідно до теоретичної моделі два триплетні екситони з нижчим енергетичним рівнем можуть бути перетворені на синглетний екситон з вищою енергією, коли ΔE_{ST} (S_1-T_1) достатньо велике, зазвичай вимагається $2T_1 > S_1$ (Рис. 1.1Г). Флуоресценція, згенерована внаслідок процесу TTA, також відома як Р-тип затриманої флуоресценції, з теоретичною максимальною внутрішньою квантовою ефективністю (IQE) 62,5% [50, 51]. Флуоресцентні випромінювачі TTA можуть досягати цього значення IQE лише завдяки перетворенню двох триплетних екситонів в один синглетний, причому їхнє випромінювання зазвичай знаходиться в синій області спектра.

Отже, в органічних світловипромінювальних пристроях використовуються різні механізми випромінювання, зокрема флуоресценція, термічно активована затримана флуоресценція (TADF), гібридний локалізований стан із перенесенням заряду, (HLCT), а також механізм триплет-триплетної анігіляції (TTA). Серед них TADF є найбільш перспективним, оскільки дозволяє ефективно використовувати як синглетні, так і триплетні екситони, забезпечуючи теоретичну внутрішню квантову ефективність до 100%. Завдяки цьому TADF-матеріали відкривають широкі можливості для створення високоефективних OLED-пристроїв із низьким споживанням енергії та покращеними оптичними характеристиками.

1.2. Молекулярний дизайн та використання TADF-сполук у приладах органічної наноелектроніки

Як вже зазначалось, у TADF-матеріалах триплетні екситони можуть термічно активованим шляхом переходити в синглетний стан завдяки механізму зворотного міжсистемного переходу. Ключовою особливістю TADF-сполук є їхня донорно-акцепторна (D-A) або донорно-акцепторно-донорна (D-A-D) будова, яка забезпечує просторове розділення між HOMO (найвищою зайнятою молекулярною орбіталлю) та LUMO (найнижчою вакантною молекулярною орбіталлю). Це дозволяє суттєво зменшити енергетичну щілину між першим синглетним (S_1) і триплетним (T_1) станами (ΔE_{ST}), що сприяє ефективному переходу триплетних екситонів у синглетний стан за допомогою теплової

активації. Водночас, оптимізація молекулярного дизайну дозволяє зберегти достатню швидкість флуоресценції (k_F) для ефективного випромінювання [52].

У типових TADF-сполуках D–A чи D–A–D типу, таких як 4CzTPN-Ph (2,3,5,6-тетракіс(3,6-дифенілкарбазол-9-іл)-1,4-диціанобензен), 4CzIPN (2,4,5,6-тетракіс(карбазол-9-іл)-ізофталонітрил), DMAC-TRZ (9,10-дигідро-9,9-диметилакридин-фенілтріазин), TPA–DPQ ([4-(2,3-дифеніл-хіноксалін-6-іл)-феніл]-дифеніламін), ТХО-ТРА (2-[4-(дифеніламіно)феніл]-10,10-діоксид-9Н-тіоксантен-9-он), DABNA-1 (5,9-дифеніл-5,9-діаза-13b-боранафто[3,2,1-де]антрацен) та їхніх похідних, карбазольні або інші електродонорні групи поєднуються з акцепторними фрагментами на основі бензонітрилу або ізофталонітрилу [53, 54], триазину [55], хіноксаліну [56], оксазину [57], антрацену [58] та ін. Це забезпечує гнучке налаштування енергетичних рівнів, поліпшення електронно-діркової провідності і необхідний колір електролюмінесцентного випромінювання. Молекулярні формули типових TADF-емітерів із D–A (D–A–D) структурою наведені на Рис. 1.2.

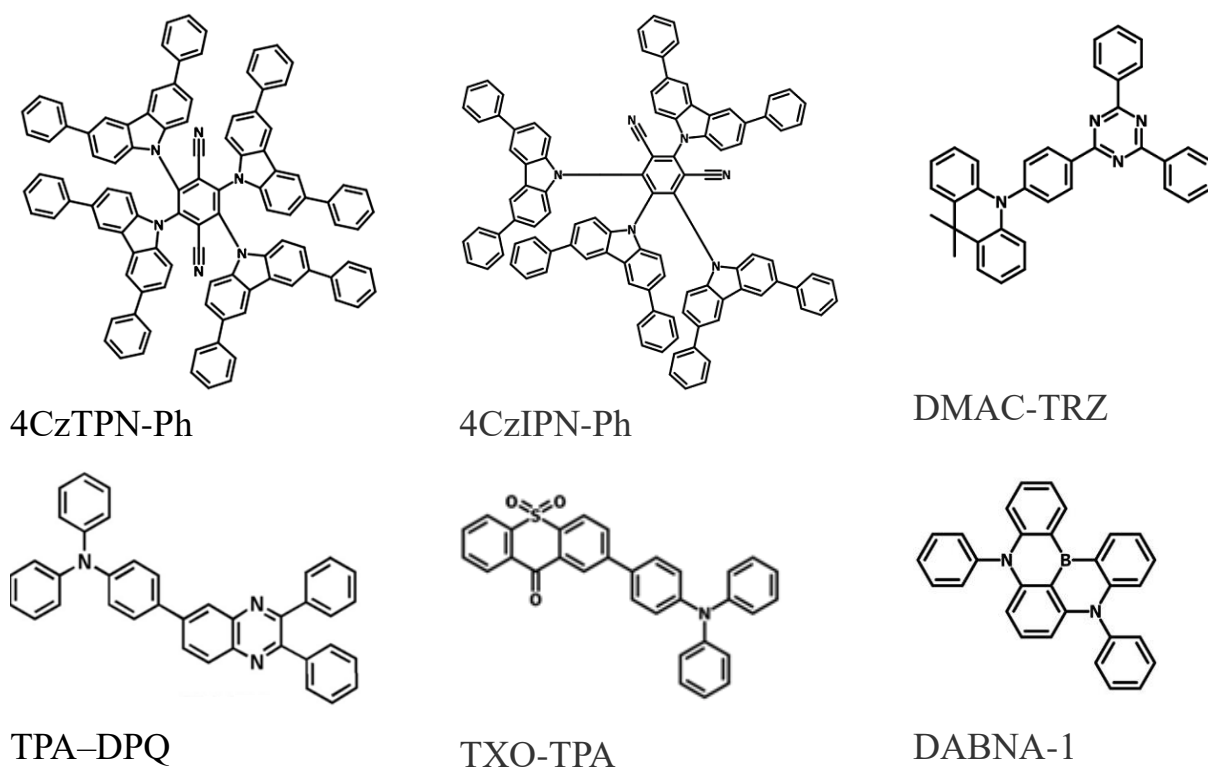


Рис. 1.2. Хімічні структури TADF-сполук з різними донорними і акцепторними одиницями.

Попри високу ефективність TADF-випромінювачів, їх безпосереднє використання у чистій формі може супроводжуватися значними втратами через міжмолекулярні взаємодії, що знижують ефективність випромінювання та призводять до концентраційного гасіння емісії або триплет-триплетної анігіляції. Одним із ефективних рішень для усунення цих недоліків є застосування легованих систем «гість-господар» (host-guest), у яких TADF-матеріал використовується як гість у відповідній матриці-господарі.

Матеріал-господар є важливою складовою в світловипромінювальних пристроях, оскільки він впливає на електролюмінесценцію, тривалість роботи та квантовий вихід флуоресценції [59]. Принципи проектування його молекул спільні для матеріалів OLED першого та другого покоління й охоплюють високу фізичну та морфологічну стабільність, хороші плівкоутворювальні властивості, біполярні транспортні характеристики для збалансованого перенесення дірок та електронів у випромінювальному шарі, а також відповідні рівні енергій HOMO та LUMO для ефективної інжекції зарядів із сусідніх шарів [60]. Для OLED третього покоління на основі TADF до матеріалів-господарів висувають додаткові вимоги, зокрема: ефективне спектральне перекриття з TADF-емітером, вищу триплетну енергію порівняно з матеріалом-гостем (щоб запобігти зворотному перенесенню енергії), а також більшу ширину забороненої зони HOMO–LUMO (E_g) відносно гостя, щоб забезпечити локалізацію зарядів переважно на емітері (Рис. 1.3) [61].

Велике значення ширини забороненої зони HOMO–LUMO є суттєвим недоліком, оскільки воно спричиняє підвищення робочої напруги пристроїв. Молекулярний дизайн матеріалів-господарів для досягнення високої триплетної енергії включає використання фрагментів із природно високою енергією триплетних станів (наприклад, карбазолу або його похідних: TCTA, CzSi, mCP, CBP та ін.) [62] та контроль довжини π -спряженості шляхом модифікації ланцюгових фрагментів і впровадження структурних деформацій у молекулі.

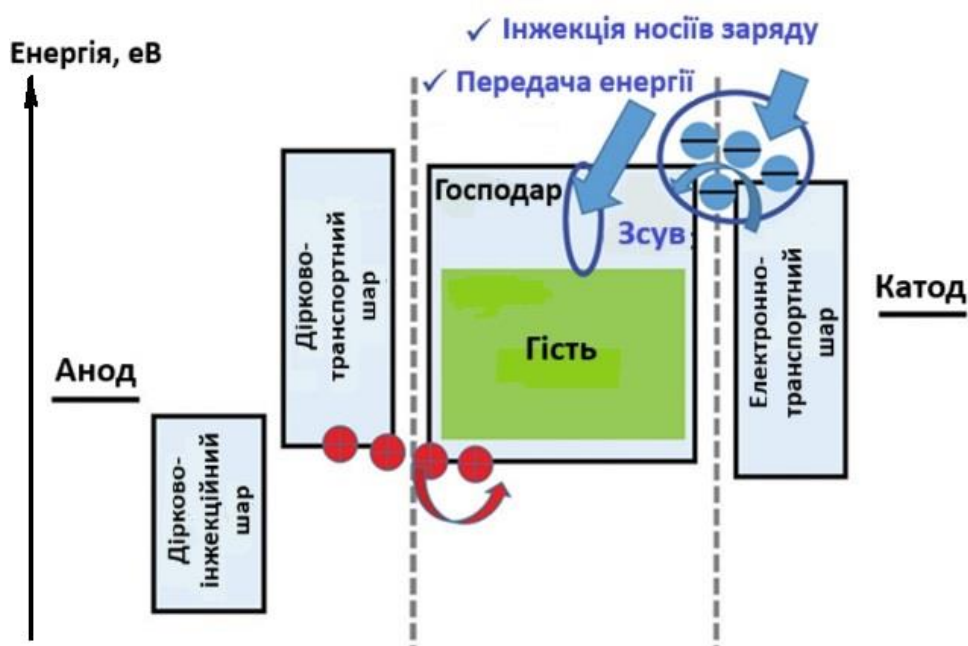


Рис. 1.3. Схематичне зображення типової структури OLED на основі TADF-емітера з використанням системи «гість-господар».

Для забезпечення біполярного транспорту носіїв заряду необхідний ефективний внутрішньо молекулярний перехід зарядів між донорними та акцепторними фрагментами, проте це може знижувати рівень триплетної енергії. Щоб мінімізувати цей ефект, використовують методи порушення π -спряженості між донорною та акцепторною частинами молекули, зокрема через впровадження проміжних ізолюючих насичених атомів (sp^3 -гібридизовані C або Si) або скручених π -спряжених елементів. Таке рішення допомагає підтримувати високий рівень триплетної енергії та обмежувати внутрішньомолекулярний перехід зарядів, однак може негативно впливати на транспортні характеристики матеріалу [63-65].

Додатково, для підвищення стабільності та випромінювальної ефективності, використовують хімічні комплекси, які демонструють посилену термічно активовану затриману флуоресценцію в твердому стані (SSE-TADF, suppressed spin-exchange TADF). SSE-TADF — це покращена модифікація традиційного TADF-механізму, яка дозволяє ще ефективніше використовувати триплетні стани для випромінювання. Його особливість полягає у зменшенні спінобміну між

синглетним збудженим станом (S_1) та триплетним станом (T_1), що забезпечує повільний та ефективний зворотний міжсистемний перехід (RISC). Реалізація SSE-TADF-дизайну передбачає використання скручених донорно-акцепторних структур, жорстких молекулярних каркасів або важких атомів (наприклад, S, F чи Se), які впливають на спин-орбітальну взаємодію [66].

Експериментальні дослідження підтверджують ефективність SSE-TADF. Зокрема, у [67] вивчено вплив фторування на властивості N-фенілфеноксазин-хіноксаліну: OLED з монофторованою сполукою SFDBQPXZ продемонстрував $EQE = 23,5\%$, а пристрій із біфторованим аналогом (DFDBQPXZ) — $16,8\%$. Монофторована сполука характеризувалася вищим значенням PLQY і нижчим значенням енергії синглетно-триплетного розщеплення. Водночас пристрої з емісійними шарами на основі чистих сполук мали значно нижчі значення $EQE - 10,1\%$ і $9,8\%$, відповідно. OLED без використання матриці в структурі, на основі чистої (нефторованої) сполуки, взятої за еталон, продемонстрував $EQE = 8,8\%$ [67].

Отже, матеріал-господар також відіграє ключову роль у зменшенні концентрації високоенергетичних збуджених станів у випромінювальному шарі, що допомагає мінімізувати втрати через фотофізичні процеси, такі як анігіляція триплетів. Це, своєю чергою, сприяє підвищенню ефективності OLED і зменшенню деградації пристрою під час роботи [68].

1.3. Особливості впровадження технології квантових ям в органічних світловипромінювальних структурах

У вісімдесяті роки минулого століття успішне застосування технологій молекулярно-променевої епітаксії та хімічного осадження з парової фази металоорганічних сполук створило передумови для виникнення нового класу приладів наноелектроніки – неорганічних світловипромінювальних гетероструктур на квантових ямах (QW), тобто, малорозмірних гетеросистем із притаманними їм екситонними станами [69]. Конструктивною особливістю таких квазідвовимірних гетероструктур (2D) є наявність вузькозонного емітерного шару,

товщина якого приблизно дорівнює борівському радіусу екситона (менше 10нм) [70]. Цей шар розміщується між двома широкозонними напівпровідниковими шарами також нанорозмірної товщини. Схематичне зображення таких 2D-гетероструктур наведено на Рис. 1.4, де d – товщина шару вузькозонного емітера.

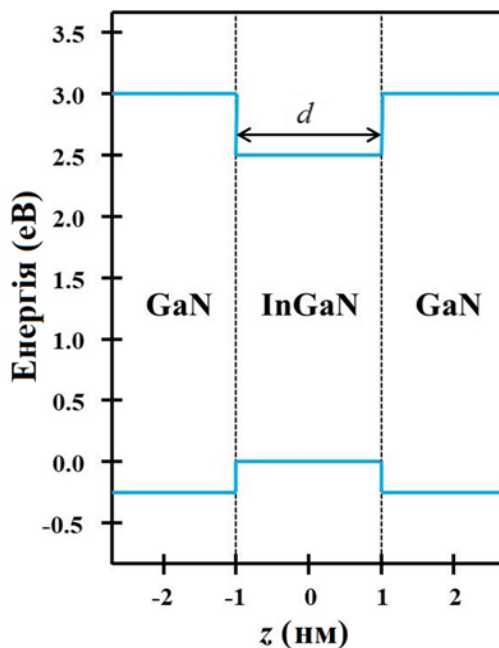


Рис.1.4. Квазідвовимірна (2D) неорганічна гетероструктура з вузькозонним емітерним шаром товщиною d .

У такій конфігурації електрони та дірки енергетично вигідно локалізуються у потенціальній ямі, як показано на Рис. 1.4. Це зменшує ефективну відстань між електроном і діркою (екситоном) та, відповідно, підвищує енергію їх зв'язку. Такий підхід у дизайні гетероструктурних приладів дозволив збільшити енергію зв'язку екситонів у 2D квантових ямах до значень, що значно перевищують теплову енергію при кімнатній температурі. Ця концепція спочатку була реалізована у неорганічних гетероструктурних світлодіодах, що працюють при кімнатній температурі, а згодом – у напівпровідникових лазерах [71]. Водночас зменшення густини станів екситонів у таких оптоелектронних пристроях сприяло зниженню порогової напруги живлення та підвищенню квантового виходу електролюмінесценції (ELQY). Важливо, що світловипромінювальні пристрої на

основі квантових ям є ключовими елементами сучасних телекомунікаційних систем [72–75].

З моменту створення OLED структур із транспортними та емісійним шарами [1, 2] багато зусиль було спрямовано на підвищення їхньої ефективності шляхом синтезу нових функціональних матеріалів, дослідження механізмів випромінювання та розроблення інноваційних структур OLED, зокрема квантових ям і надграткових систем. На основі QW створено як монохромні, так і білі OLED пристрої [76-80].

Перші експериментальні докази квантового обмеження екситонів в органічних структурах із квантовими ямами були представлені So та Forrest [80]. Використовуючи метод молекулярно-променевої епітаксії за умов надвисокого вакууму, автори створили та дослідили низку високовпорядкованих органічних QW на основі 3,4,9,10-перилентетракарбонowego диангідриду (PTCDA) та 3,4,7,8-нафталентетракарбонowego диангідриду (NTCDA). Важливим досягненням цих досліджень стало формування високовпорядкованих нанорозмірних органічних плівок на аморфних (некристалічних) підкладках, що відкриває можливості для конструювання органічних гетероструктур з широкою варіативністю шарів без необхідності узгодження кристалічних ґраток, як це характерно для неорганічних структур. Аналізуючи структури з квантовими ямами типу PTCDA/NTCDA за допомогою спектроскопії оптичного поглинання та часово розділеної фотолюмінесценції, автори встановили, що зі зменшенням ширини квантової ями енергія зв'язку екситонів зростає, тоді як час їхнього життя зменшується.

Досягнення високої квантової ефективності та високої якості світлового випромінювання в OLED є складним завданням, яке вимагає комплексного підходу [81–84]. Для цього необхідно забезпечити ефективну інжекцію носіїв заряду, збалансоване перенесення дірок і електронів, локалізацію екситонів у зоні випромінювання та їхню ефективну рекомбінацію з подальшим виходом світла. Використання квантових ям у структурі OLED виявилось ефективним технологічним рішенням, що дозволяє покращити характеристики пристроїв, зокрема отримати вузький спектральний профіль випромінювання та підвищити

їхню ефективність [85–88]. Так, у роботі [86] проведено порівняльний аналіз ефективності рекомбінації OLED з квантовими ямами на основі трис(8-гідроксихінолін) алюмінію (Alq_3) і N,N'-дифеніл-N,N'-біс-(3-метилфеніл)-[1,1'-біфеніл]-4,4'-діаміну (TPD) зі світлодіодами з багат шаровою структурою квантових ям (MQW) типу TPD/ Alq_3 . Результати показали, що OLED з каскадними квантовими ямами демонструють кращі світлові характеристики порівняно зі структурами з однією QW. Такий ефект пояснюється збільшенням концентрації носіїв у випромінювальній зоні каскадних QW. Аналогічні результати наведено й в інших дослідженнях [87, 88].

У структурах OLED процеси інжекції та транспортування носіїв заряду значною мірою є визначальними факторами, що впливають на продуктивність світловипромінювання приладу, оскільки саме вони забезпечують електронно-дірковий баланс у випромінювальному шарі (зоні рекомбінації). Незбалансованість потоків електронів і дірок в емітерний шар приводить до зростання темного струму, підвищення напруги ввімкнення, а отже, зниження ефективності роботи пристрою та скорочення терміну його експлуатації [89–93]. Вирішення цієї проблеми ускладнюють, як мінімум, два фактори, зокрема, різна рухливість електронів і дірок у транспортних шарах, а також енергетичні бар'єри на межах контактів анод/дірково-транспортний шар (HTL) та електронно-транспортний шар (ETL)/катод.

У роботі [94] досліджено OLED із чергуванням шарів квантових ям на основі MoO_3 /TPD. Показано, що зменшення інжекційного бар'єру для дірок (HIL) досягається завдяки утворенню міжфазного дипольного інтерфейсу між шаром неорганічного напівпровідника n-типу MoO_3 та анодним шаром (ITO) [95]. Дослідження спектрів поглинання вказують, що тонкі плівки MoO_3 та TPD є прозорими для зеленого світла, яке випромінюється в шарі Alq_3 . Виявлено, що в OLED структурах із квантовими ямами спостерігається зниження робочої напруги, покращення яскравісних характеристик та зростання енергоефективності порівняно зі структурами без квантових ям.

У роботі [96] шляхом моделювання досліджено процеси транспортування носіїв зарядів у OLED з квантовими ямами, зокрема вплив ширини ям і їх кількості на розподіл носіїв у електричному полі та швидкість їхньої рекомбінації. У пристрої використовували N,N'-ди(нафталін-1-іл)-N,N'-дифеніл-бензидин (NPB) як дірково-транспортний шар (HTL), трис(8-гідроксихінолін) алюміній (Alq₃) – як потенційний бар'єр (PBL) і електронно-транспортний шар (ETL), а Rubrene (5,6,11,12-тетрафенілтетрацен) – як матеріал квантових ям (PWL). Ці органічні шари розташовані між анодом ІТО та катодом LiF/Al для забезпечення ефективного введення носіїв. Схематичне зображення пошарової структури такого пристрою наведено на Рис. 1.5а.

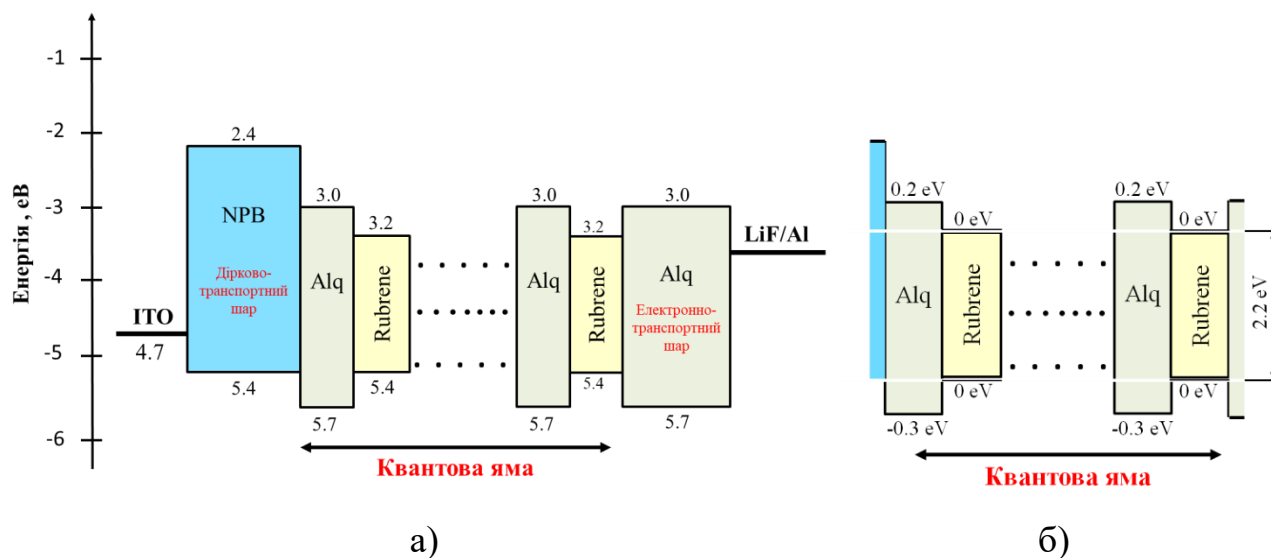


Рис. 1.5. (а) Схематична будова та діаграма енергетичних рівнів OLED зі структурою MQW [96]. (б) Діаграма дискретних рівнів енергії електронів і дірок для однієї підструктури MQW- OLED.

В цій роботі транспорт носіїв заряду (електронів та дірок) досліджено шляхом розв'язання системи рівнянь неперервності та рівняння Пуассона (Poisson). Самоузгоджене розв'язання цих рівнянь дозволяє визначити густину електронів n , густину дірок p та електричний потенціал Ψ з використанням програмного комплексу Atlas Semiconductor Solver [97]. Крім того, було змодельовано швидкість рекомбінації носіїв заряду в пристроях з одинарною, подвійною та потрійною квантовою ямою на основі Alq₃. Встановлено, що процес

рекомбінації відбувається у всіх шарах OLED, проте максимальна швидкість рекомбінації спостерігається у крайній лівій квантовій ямі. Відповідно до результатів роботи [96], теоретичні прогнози характеристик досліджуваної структури демонструють хорошу узгодженість з експериментальними даними.

Для визначення дискретних рівнів енергії електронів і дірок у структурі, зображеній на Рис. 1.5а, її було поділено на три підструктури, як показано на Рис. 1.5б, з подальшим перерахунком висоти потенціальних бар'єрів. На основі верхньої підструктури визначено дискретні енергетичні рівні для електронів E_e . Нижня підструктура дає змогу визначити ширину забороненої зони, яка в даному випадку $E_g = 2,2$ еВ. Для найнижчої підструктури визначено дискретні енергетичні рівні для дірок E_h , які мають від'ємні значення [97]. Таким чином, різниця енергій між електронами та дірками описується наступним виразом:

$$\Delta E = E_e + E_g - E_h \quad (1.5)$$

де ΔE визначатиме орієнтовну частоту генерації у світловипромінювальній структурі.

Отже, виникає питання, яким чином розраховувати енергетичні рівні електронів (дірок) для відповідних квантових ям. У випадку, коли бар'єри мають нескінченну ширину, знаходження дискретних енергетичних рівнів та відповідних хвильових функцій є стандартною задачею, яка детально описана в більшості підручників з квантової механіки [98]. Однак, якщо бар'єри мають скінченну ширину, знаходження енергетичних рівнів в потенціальних ямах та відповідних хвильових функцій стає значно складнішим. У праці [99] запропоновано доволі простий метод розрахунку енергетичних рівнів для квантових ям зі скінченною шириною бар'єрів. Цей метод було застосовано для розв'язку квантової структури, зображеної на Рис. 1.5б, результати якого представлені на Рис. 1.6 [97].

У цій структурі зліва розташований потенціальний бар'єр висотою U_0 та шириною w_1 , а справа - два бар'єри: перший висотою U_0 та шириною w_2 і другий бар'єр висотою U_1 , який простягається до нескінченності. В межах цього методу припускається, що на структуру падає хвиля де Бройля одиничної амплітуди.

Амплітуди відбитої та прозорої хвиль, r_j і t_j відповідно, визначаються з умов неперервності хвильової функції та її першої похідної на межі зміни потенціальної енергії. В результаті перетворень одержано систему з двох рівнянь для хвильової функції та її похідної. Оскільки є чотири межі зміни потенціальної енергії відповідно до Рис. 1.6, то отримується лінійна неоднорідна алгебраїчна система рівнянь восьмого порядку, де невідомі t_j і r_j .

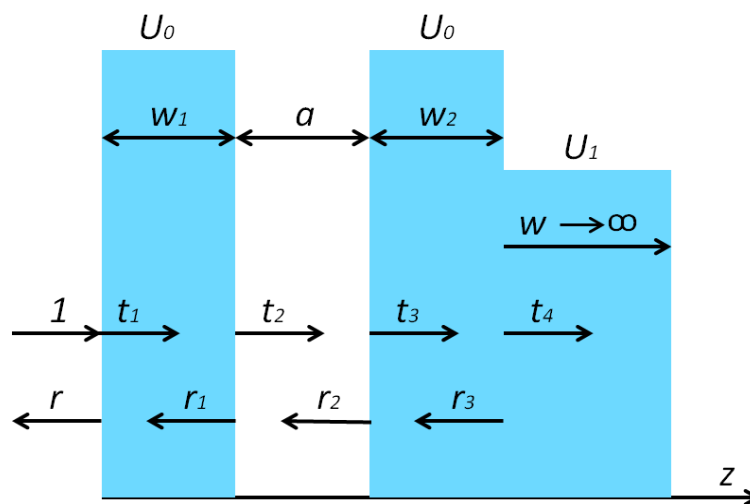


Рис. 1.6. Залежність потенційної енергії наноструктури від координати z . Два потенційні бар'єри висотою U_0 та шириною, відповідно, w_1 і w_2 утворюють потенційну яму, ширина якої дорівнює a . На структуру падає плоска хвиля де Бройля з одиничною амплітудою; t_j – амплітуди хвиль, що поширюються вправо; r_j – амплітуди хвиль, що поширюються вліво.

Нехай на перший бар'єр зліва направо падає плоска хвиля де Бройля одиничної амплітуди, що описує рух частинки з енергією E . Рівняння плоскої хвилі наступне:

$$\psi_1(z) = \exp(ik_0z), \quad (1.6)$$

де $k_0 = \sqrt{2mE/\hbar^2}$,

m – ефективна маса частинки,

$\hbar = h/2\pi$ – стала Планка.

Від першого бар'єру відбивається хвиля з амплітудою r , яка є комплексною величиною:

$$\psi_r(z) = r \exp(-ik_0 z). \quad (1.7)$$

Аналогічно можна описати плоскі хвилі де Бройля для інших ділянок:

$$\psi_{t_j}(z) = t_j \exp(ik_j z), \quad \psi_{r_j}(z) = r_j \exp(-ik_j z), \quad (1.8)$$

де $k_1 = \sqrt{2m(E - U_0)/\hbar^2}$, $k_2 = k_0$, $k_3 = k_1$, $k_4 = \sqrt{2m(E - U_1)/\hbar^2}$.

Із врахуванням рівнянь (1.5), (1.6), (1.7), (1.8) та умови неперервності для кожного розриву потенціальної енергії, отримано неоднорідну систему лінійних алгебраїчних рівнянь восьмого порядку:

для першого розриву потенціальної енергії:

$$\begin{cases} 1 + r = t_1 + r_1 \exp(ik_1 w_1), \\ ik_0 - ik_0 r = ik_1 t_1 - ik_1 r_1 \exp(ik_1 w_1), \end{cases}$$

для другого розриву потенціальної енергії:

$$\begin{cases} t_1 \exp(ik_1 w_1) + r_1 = t_2 + r_2 \exp(-ik_0 a), \\ ik_1 t_1 \exp(ik_1 w_1) - ik_1 r_1 = ik_0 t_2 - ik_0 r_2 \exp(-ik_0 a), \end{cases}$$

для третього розриву потенціальної енергії:

$$\begin{cases} t_2 \exp(ik_0 a) + r_2 = t_3 + r_3 \exp(ik_1 w_2), \\ ik_0 t_2 \exp(ik_0 a) - ik_0 r_2 = ik_0 t_3 - ik_1 r_3 \exp(ik_1 w_2), \end{cases}$$

для четвертого розриву потенціальної енергії:

$$\begin{cases} t_3 \exp(ik_1 w_2) + r_3 = t_4, \\ ik_1 t_3 \exp(ik_1 w_2) - ik_1 r_3 = ik_4 t_4. \end{cases}$$

Таким чином знаходження t_j і r_j зводиться до розв'язку лінійної системи алгебраїчних рівнянь з правою ненульовою частиною, причому кількість таких рівнянь у системі рівна подвоєній кількості розривів потенціальної енергії.

Всі хвильові числа k_j залежать від резонансної енергії E , яку потрібно знайти. Також від E залежать t_j і r_j . Максимум хвильової функції спостерігається в квантовій ямі, тому побудувавши залежність модуля $t_2(E)$ або модуля $r_2(E)$ можна знайти резонансні рівні енергії.

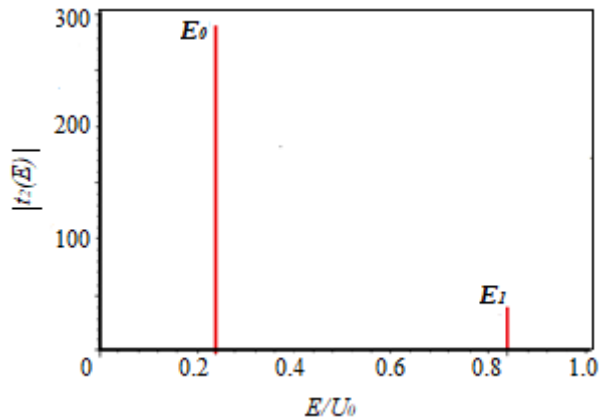


Рис. 1.7. Залежність амплітуди t_2 у квантовій ямі від енергії частинки.

На Рис. 1.7 наведено залежність $t_2(E)$ таких параметрів: $U_0 = U_1 = 0,056$ еВ, $m = 0,2m_e$, $w_1 = 2,5$ нм, $a = 8$ нм. Як видно з Рис. 1.7 $|t_2(E)|$ різко зростає при певних значеннях E .

Для таких даних отримано два резонансних рівнів енергії: $E_0 = 0,2391U_0$ і $E_1 = 0,8388U_0$. На резонансних рівнях енергії амплітуда хвилі де Бройля різко зростає. Таким чином можна знайти резонансні рівні енергії у відповідності до Рис. 1.5б для верхніх та нижніх квантових ям, а по $|t_j(E)|^2$ чи $|r_j(E)|^2$ можна судити про ймовірність знаходження носіїв заряду в квантових ямах [97].

Стратегії проектування OLED на квантових ямах червоної та інфрачервоної області спектрального випромінювання

Науковці активно працюють над вдосконаленням технології OLED для всіх кольорів випромінювання, і впродовж останніх десятиліть досягнуто значних результатів, запропоновано низку інноваційних рішень. Проте подальший розвиток OLED на основі квантових ям, особливо у темно-червоної (FR) та ближній інфрачервоної (NIR) області спектра, потребує комплексного підходу до оптимізації матеріалів і структур. Наразі дослідження тривають у напрямку створення ефективних TADF-матеріалів, здатних мінімізувати триплет-триплетну анігіляцію та забезпечити високу швидкість випромінювальних переходів. Особливу увагу приділяють інфрачервоним OLED, які мають значний потенціал у

галузях, що потребують специфічних оптичних властивостей. Серед таких застосувань можна виокремити пристрої нічного бачення, медичне обладнання, дистанційні датчики та системи контролю температури. Зокрема, інфрачервоні OLED використовуються для безконтактного моніторингу стану здоров'я, вимірювання температури та діагностичних процедур завдяки високій роздільній здатності навіть в умовах обмеженої видимості [100-102]. Важливим аспектом залишається стабільність випромінювання у довгохвильовій області спектра, адже збереження точності інфрачервоного сигналу є критичним для ефективної роботи медичних і військових пристроїв [103, 104].

Проте слід зауважити, що зовнішня квантова ефективність (EQE) FR/NIR OLED поступається ефективності OLED видимого спектру випромінювання. Справа в тому, що в органічних матеріалах з малою енергетичною щільною (HOMO–LUMO), якими є FR/NIR емітери, спостерігається зростання ймовірності безвипромінювальної рекомбінації збуджених станів по мірі зменшення енергетичної щільності згідно із законом «енергетичної щільності» [105]. Очевидно, що низька випромінююча здатність не сприяє конкурентній спроможності FR/NIR OLED для практичного використання навіть за наявності таких переваг, притаманних органічним світловипромінювальним приладам, як гнучкість конструкції, дешевизна та потенційна біосумісність [106]. Попри значний прогрес у цій сфері, залишається проблема створення ефективних червоних і ближньоінфрачервоних (NIR) OLED на основі TADF. Основні труднощі пов'язані з триплет-триплетною анігіляцією та зниженням швидкості випромінювальних переходів у молекулах з малим ΔE_{ST} [107-109]. Для подолання цих викликів застосовують різні стратегії, зокрема комбінацію TADF-матеріалів із ексиплексами, використання змішаних систем типу «гість-господар» або впровадження нових типів матеріалів-господарів, здатних стабілізувати TADF-ефект та підвищити квантову ефективність випромінювання. Тим не менше, такий підхід, як вже зазначалось, є складною технологічною проблемою з часто невідтворюваними результатами, що обмежує серійне виробництво FR/NIR пристроїв. Альтернативним підходом до розв'язання цієї проблеми є застосування

в конструкції FR/NIR OLED емітера, що являє собою повторювану гетероструктуру. У такій структурі тонкий активний шар (менше 10 нм, що співмірно з довжиною хвилі де Бройля носіїв заряду) забезпечує утримання зарядів та екситонів, а також розширює зону їх рекомбінації. Це, у свою чергу, дозволяє налаштувати електролюмінесцентні характеристики FR/NIR OLED, обумовлені ефектами квантового обмеження.

Автори роботи [110] повідомили про спосіб локалізації триплетної енергії на фосфоресцентній домішці трис(1-фенілізохінолін) іридій (III) $[\text{Ir}(\text{piq})_3]$ в OLED-структурах із квантовими ямами. Структуру квантових ям формували з широкозонних транспортних шарів діркового типу трис(4-карбазол-9-ілфеніл)аміну (ТСТА) та електронно-транспортного шару біс[2-(2-гідроксифеніл)-піридин] берилію (Bep_2), вузькозонної матриці комплексу біс(10-гідроксибензо[*h*]хінолінато) берилію (Bebq_2), легованої емітером $\text{Ir}(\text{piq})_3$, а також шарів контролю зарядів (CCL). На Рис. 1.8 наведено зонну енергетичну діаграму виготовлених пристроїв на основі квантових ям, де n відповідає кількості квантових ям $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{piq})_3/\text{CCL}$ (R-EL) від однієї до п'яти. Таким чином, структура емісійного шару фосфоресцентного OLED (PHOLED) була збільшена за рахунок додавання блока R-EL. Для утримання та балансування дірок і електронів в EML було нанесено CCL товщиною 5 нм. Енергетичне положення триплетів ТСТА, Bep_2 , Bebq_2 та $\text{Ir}(\text{piq})_3$ становить, відповідно, 2,7; 2,7; 2,2 і 2,0 еВ [111–113].

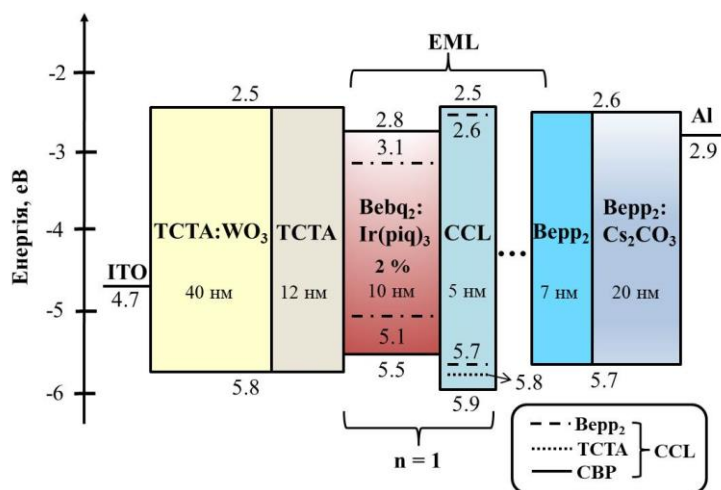


Рис. 1.8. Зонні діаграми червоних PHOLED з MQW структурами [110].

Оскільки триплетні енергії транспортних шарів і CCL вищі, ніж у молекули-господаря, всі триплетні енергії обмежуються випромінювальними шарами. Координати колірності CIE (x, y) всіх п'яти пристроїв становлять (0,66; 0,33) при 1000 кд/м^2 , що відповідає вимогам Міжнародної комісії з освітлення (CIE) для червоних органічних світловипромінювальних пристроїв ($x \geq 0,60$ та $y \leq 0,40$) [114]. Основні електричні параметри виготовлених п'яти червоних PHOLED наведені в Таблиці 1.1.

Таблиця 1.1. Узагальнені характеристики червоних MQW PHOLED.

Пристрій	Напруга включення, В (при 1 кд/м^2)	Робоча напруга, В (при 1000 кд/м^2)	Макс. значення струмової ефективності, кд/А	Макс. значення EQE, %	CIE (x, y) (при 1000 кд/м^2)
$n = 1$	2,4	3,8	9,9	11,8	(0,66; 0,33)
$n = 2$	2,5	4,2	12,4	14,8	(0,66; 0,33)
$n = 3$	2,6	4,8	11,5	13,6	(0,66; 0,33)
$n = 4$	2,8	6,0	10,8	12,8	(0,66; 0,33)
$n = 5$	3,2	7,4	7,2	8,6	(0,66; 0,33)

Shumei Liu та ін. [115] презентували високоефективний низьковольтний нелегований фосфоресцентний OLED, сформований шляхом введення простої триплетної структури з подвійною квантовою ямою. У ролі шару потенціальної ями (PWL) та випромінюючого шару (EML) автори використали металоорганічний комплекс біс(2-(2-фторфеніл)-1,3-бензотіазолато-N,C2)іридію(ацетилацетонат) $[(F\text{-}BT)_2Ir(acac)]$. Аналогічно до описаного вище дослідження, у структурі пристроїв передбачено бар'єрний шар CCL, проте індивідуальний для кожного з чотирьох фосфоресцентних OLED (позначені як пристрої А, В, С і D).

На Рис. 1.9а наведено схематичну діаграму енергетичних рівнів досліджуваних пристроїв, у яких у структурі CCL використано такі органічні сполуки: А - TPD (N,N'-біс(3-метилфеніл)-N,N'-дифенілбензидин), В - ТСТА, С – СВР (4,4'-Біс(N-карбазоліл)-1,1'-біфеніл) та D – TPBi (2,2',2''-(1,3,5-бензинітрил)-

трис(1-феніл-1-Н-бензімідазол)), відповідно. Для запобігання дифузії екситонів з випромінювального шару застосовували батофенантролін (Bphen, 4,7-дифеніл-1,10-фенантролін) як екситон/електронно- блокуючий шар. Варто зауважити, що енергетичні положення перших триплетних рівнів для TPD, TCTA, CBP і TPBi становлять відповідно 2,34 еВ, 2,86 еВ, 2,56 еВ і 2,74 еВ. Оскільки всі ці значення перевищують енергію триплетного рівня (F-VT)₂Ir(асас) (2,25 еВ), це забезпечує ефективне утримання триплетних екситонів у шарі EML, що, у свою чергу, сприяє підвищенню ефективності випромінювання пристроїв [115].

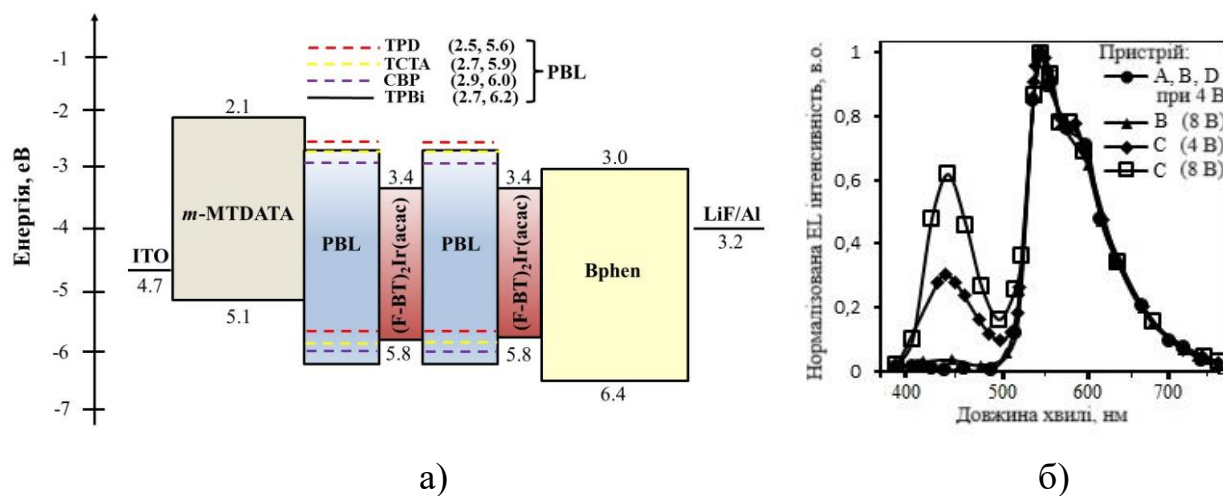


Рис. 1.9. (а) Діаграма енергетичних рівнів PHOLED зі структурою QW. (б) Нормовані електролюмінісцентні спектри PHOLED з QW при різних напругах [115].

У процесі дослідження електролюмінесцентних спектрів фосфоресцентних OLED (Рис. 1.9б), авторами [115] було виявлено, що спектри випромінювання всіх пристроїв демонструють виключно емісію комплексу (F-VT)₂Ir(асас) з максимумом на 548 нм та плечем при 580 нм, що вказує на повну локалізацію екситонів у PWL. Проте, у Пристрої С, поряд зі значною інтенсивністю випромінювання (F-VT)₂Ir(асас), було зафіксовано слабкий амплітудний пік на 436 нм, який відповідає електролюмінесценції m-MTDATA. Автори пояснюють це явище дрейфом електронів із PWL/EML до HTL та їх рекомбінацією з дірками на інтерфейсі HTL/PBL (бар'єрний шар), що також відповідає даним з літературних джерел. Крім того, у Пристрої В було зафіксовано

випромінювальний максимум m-MTDATA, але лише за напруги 8 В, що дозволяє припустити подолання електронами енергетичного бар'єра PWL зі збільшенням напруги збудження. Водночас Пристрій D демонструє випромінювання, ідентичне Пристрою А, незалежно від напруги, без ознак ексиплексного випромінювання на інтерфейсі m-MTDATA/TPVi. Це свідчить про ефективну локалізацію електронів та екситонів у PWL/EML.

Аналізуючи результати дослідження [115], така спектральна поведінка випромінювання в досліджених OLED пояснюється наступним чином. Як видно з Рис. 1.9а, для пристроїв А і D енергетичні бар'єри на інтерфейсі PBL/PWL становлять 0,9 еВ і 0,7 еВ відповідно, що забезпечує локалізацію зарядів у PWL/EML та ефективну випромінювальну рекомбінацію екситонів. У Пристрої С одночасне випромінювання (F-BT)₂Ir(acac) і m-MTDATA пояснюється біполярними транспортними властивостями CBP та низькими інтерфейсними бар'єрами (ІЕВ) на межі PBL/PWL. Для Пристрою В енергетичний бар'єр на інтерфейсі PBL/PWL також дорівнює 0,7 еВ, як і у Пристрої D. Однак, на відміну від останнього, Пристрій В демонструє емісію m-MTDATA за високої напруги збудження, що автори пов'язують із механізмом перенесення енергії Ферстера між синглетними екситонами TCTA та m-MTDATA. Окремо слід відзначити, що пристрій D має найменшу напругу включення серед досліджених зразків, яка становить 2,3 В. Крім того, цей пристрій демонструє високу пікову ефективність 30,5 лм/Вт при 2,65 В і 24,5 лм/Вт при 3,75 В (1000 кд/м²). Автори пояснюють це явище ефектом самобалансування, суть якого полягає у посиленні інжекції електронів за рахунок накопичення дірок на інтерфейсі m-MTDATA/TPVi. Важливо зазначити, що високі характеристики Пристрою D також забезпечуються електронно-транспортними властивостями TPVi та наявністю мілких пасток у PWL/EML. Порівняння електричних характеристик фосфоресцентних OLED із різною кількістю квантових ям та застосуванням TPVi як PBL наведено у Таблиці 1.2.

Таблиця 1.2. Електролюмінесцентні характеристики PHOLED з різною кількістю квантових ям з використанням TPBi, як PBL.

Кількість квантових ям	Напруга включення (В)	Макс. значення струмової ефективності (кд/А при В)	Макс. значення енергоефективності (лм/Вт при В)
$n = 1$	2,26	14,8 при 3,15	16,3 при 2,50
$n = 2$	2,30	29,3 при 3,75	30,5 при 2,65
$n = 3$	2.85	10,2 при 4,25	8,1 при 3,75

Протягом останніх років спостерігається стійка тенденція до підвищення ефективності OLED, що випромінюють FR/NIR області спектра, завдяки впровадженню механізму TADF в амбіполярний емітерний шар. Цей механізм дає змогу залучити до випромінювання як синглетні, так і триплетні екситони, подібно до фосфоресцентних OLED, за рахунок інтенсивної спіно-орбітальної взаємодії. Попри те, що для червоних TADF-OLED зовнішня квантова ефективність (EQE) сягнула майже 30%, ефективність FR/NIR OLED залишається відносно низькою — до 10% [116, 117]. Однією з проблем під час створення NIR-OLED є зсув спектра електролюмінесценції в синю область порівняно зі спектром фотолюмінесценції емітерної плівки [118, 119]. Це явище зумовлене використанням матричних матеріалів із значним дипольним моментом та високою концентрацією домішки емітера. Щоб мінімізувати цей зсув у NIR-діапазоні, Yufu Sun та ін. [120] запропонували нелегований NIR TADF OLED зі структурою подвійних квантових ям (DQW) із $n=2$. Емітером у цій роботі став донорно-акцепторний випромінювач 7,10-біс(4-(дифеніламіно)феніл)-2,3-діціанопіразино-фенантрен (TPA-DCPP), здатний випромінювати в темно-червоній/ближній ІЧ області спектра завдяки механізму TADF [121].

Для формування бар'єрних шарів у структурі DQW автори використали чотири різні матеріали-господарі, які водночас виконували функцію обмежувачів дірок і електронів у потенціальних ямах. Зокрема, для пристроїв А, В, С і D відповідно застосували: 1,3-біс(N-карбазоліл)бензен (mCP), 2,2',4'-трис(дифенілфосфорил)-дифенілефан (DPETPO), 1,3,5-трис(6-(3-(піридин-3-

іл)феніл)піридин-2-іл)бензен (Tm3PyP26PyB) та 1,3,5-трис(3-піридил-3-феніл)бензен (TmPyPB). Вибір цих сполук був зумовлений їхніми специфічними електронними властивостями: mCP часто використовується в OLED як дірково-транспортний шар або матриця для фосфоресцентних матеріалів-гостей; амбіполярний DPETPO ефективний як господар для TADF-емітерів; а Tm3PyP26PyB і TmPyPB застосовуються як електронно-транспортні матеріали [122-124]. Енергетичні положення перших триплетних рівнів цих матеріалів становлять: 2,90 еВ для mCP (Пристрій А), 3,10 еВ для DPETPO (Пристрій В), 2,84 еВ для Tm3PyP26PyB (Пристрій С) та 2,78 еВ для TmPyPB (Пристрій D). Водночас триплетний рівень емітера TPA-DCPP дорівнює 2,25 еВ, що створює ефективні енергетичні бар'єри для триплетних екситонів і забезпечує їхню локалізацію в PWL/EML. Оптимізована конфігурація розроблених NIR TADF OLED із структурою DQW продемонстрована на Рис. 1.10а.

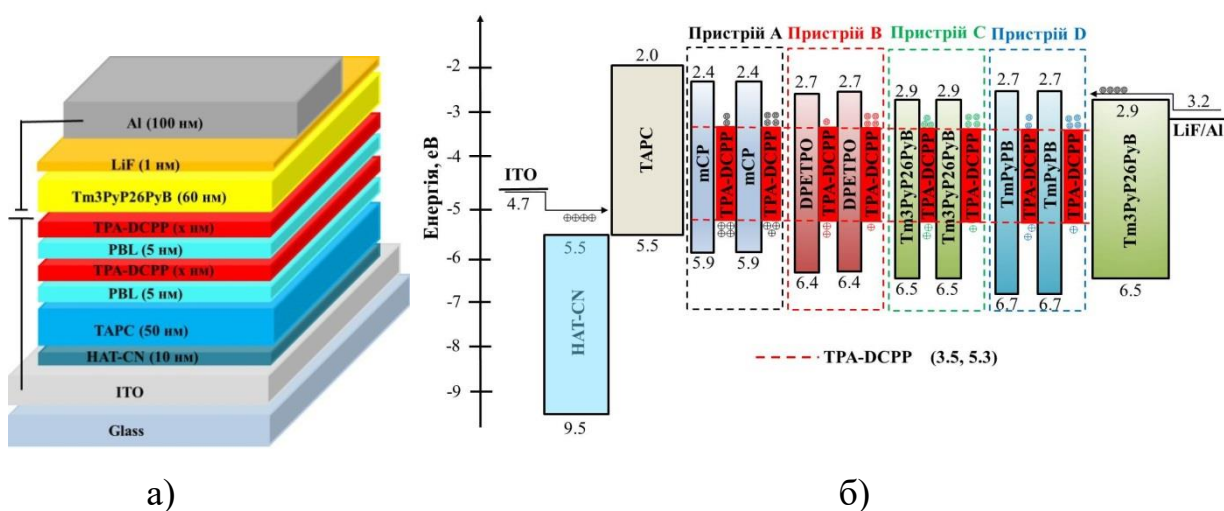


Рис. 1.10. Структура (а) та положення енергетичних рівнів і зонні діаграми (б) DQW NIR TADF OLEDs [120].

Слід зауважити, що для пристроїв зі структурою MQW, у випадку, коли ширина ями для вузькозонних матеріалів NIR TADF перевищує 2 нм, спостерігається червоний (ексимерний) зсув електролюмінесценції, який перевищує синій зсув [125]. На основі цього аналізу дослідники [120] вибрали ширину потенціальної ями 2,5 нм. Енергетична діаграма пристроїв з подвійними

QW представлена на Рис. 1.10б. Енергетичні положення НОМО рівнів (Пристрій А) для ТАРС і mCP (PBL) відповідають значенням -5,5 та -5,9 еВ, відповідно. Отже, енергетичний бар'єр діркового інтерфейсу достатньо низький (0,4 еВ), щоб дірки могли легко досягти першого PWL. Однак автори [120] зазначають, що під час переходу дірок від першого PWL до другого їхній рух обмежується через високий інтерфейсний бар'єр, який становить 0,6 еВ. Щодо енергетичних рівнів LUMO для mCP (PBL) і ТРА-DCPP (PWL), то вони становлять -2,4 і -3,5 еВ, відповідно, а інтерфейсний бар'єр між ними досягає 1,1 еВ. Це призводить до низької концентрації електронів в другому PWL, внаслідок чого електрони не можуть ефективно досягати першого PWL. Автори пояснюють, що така поведінка спричиняє утворення негативного просторового заряду, який змінює розподіл електричного поля в пристрої. Це, у свою чергу, стимулює ефект самобалансування та підвищує ймовірність рекомбінації носіїв заряду [126]. Основні характеристики пристроїв MQW на основі плівки mCP (5 нм), як PBL, і плівки ТРА-DCPP, як PWL (Пристрій А) [120], з різною шириною квантової ями підсумовані в Таблиці 1.3.

Таблиця 1.3. Показники EL для DQW NIR TADF OLEDs на основі плівки mCP (5 нм), як PBL, і плівки ТРА-DCPP, як PWL, при різній ширині квантової ями.

Товщина PWL (нм)	$V_{\text{turn-on}}$ (В)	B_{max}^a (кд м ⁻²)	η_c^b (кд А ⁻¹)	η_p^c (лм Вт ⁻¹)	$\text{EQE}_{\text{max}}^d$ (%)	Спад EQE^d (%)	λ_E^e (нм)	CIE (x, y) ^e
0,5	2,9	6492	15,6	15,3	14,5	84	641	(0,64; 0,36)
1,0	2,8	4510	6,0	6,1	12,0	81	660	(0,67; 0,33)
1,5	3,0	3507	4,8	5,1	10,8	79	670	(0,68; 0,32)
2,5	2,6	2518	2,4	2,8	6,9	70	683	(0,68; 0,31)
4,0	3,3	1553	0,80	0,76	4,5	60	693	(0,69; 0,30)
5,5	3,1	1545	0,74	0,73	3,3	54	700	(0,69; 0,30)

^a Максимальна яскравість (B_{max}); ^b максимальне значення струмової ефективності (η_c); ^c максимальне значення енергетичної ефективності (η_p); ^d максимальне значення зовнішньої квантової ефективності (EQE_{max}); ^e спад зовнішньої квантової ефективності з 0,01 до 10 мА·см⁻²; ^f максимум електролюмінесцентного випромінювання при 1 мА·см⁻²; ^g CIE (x, y) - Колірні координати згідно з міжнародним стандартом (CIE) 1931 при 10 мА см⁻².

Серед цих чотирьох пристроїв Пристрій А має найменше значення напруги включення ($V_{\text{turn-on}}$) і кращу ефективність. Також слід зауважити, що зі збільшенням ширини ям максимума електролюмінесцентного випромінювання зміщувалися в червону область спектру від 641 до 700 нм, тоді як струмова ефективність поступово знижувалася. Коли ширина ями становила 0,5 нм, спад ефективності був найшвидшим, причому швидкість спаду ефективності зменшувалася зі збільшенням ширини ями. Підсумовуючи, можна зробити висновок, що збільшення ширини квантової ями призводить до уповільнення спаду ефективності, проте супроводжується поступовим зниженням максимальної ефективності пристрою.

Таким чином, застосування технології квантових ям у процесі виготовлення органічних світлодіодів дозволяє ефективно контролювати енергетичні стани носіїв заряду, формуючи вузькі енергетичні рівні, що сприяє зменшенню енергетичних втрат, підвищенню ефективності випромінювання та запобігає спаду зовнішньої квантової ефективності при високих струмових навантаженнях.

1.4. Органічні фотодетектори для реєстрації сигналів у ближній інфрачервоній області спектра

Органічні фотодетектори (OPD) привернули значну увагу як нова технологія фотодетектування з середини 20 століття [127]. Початкові дослідницькі зусилля були в основному спрямовані на з'ясування ефективності фотоперетворення органічних напівпровідникових матеріалів. Незважаючи на поточне домінування неорганічних фотодетекторів (IPD) на ринку, OPD продемонстрували зростаючу здатність адаптуватися до зростаючого попиту на легкі, біосумісні та економічно ефективні рішення. Традиційні кремнієві світлочутливі сенсори зазвичай використовуються у камерах смартфонів, системах безпеки та автомобільних датчиках, демонструючи широкий спектр комерційних застосувань. Вони зазвичай складаються з масиву червоних, зелених і синіх кольорових фільтрів, нанесених на поверхню фотодіода [128, 129]. На відміну від них, органічні напівпровідники дають змогу створювати фотодетектори зі спектрально

вибірковою чутливістю без необхідності застосування додаткових кольорових фільтрів. З одного боку, притаманна механічна жорсткість і високі витрати на виробництво неорганічних напівпровідникових матеріалів створюють проблеми для задоволення вимог до сенсорів епохи Інтернету речей. І навпаки, механічна гнучкість, напівпрозорість і низька вартість органічних напівпровідникових матеріалів ефективно задовольняють ці нові потреби [130]. Завдяки прогресу в матеріалознавстві та нанотехнологіях продуктивність OPD значно покращилася, що призвело до розширення діапазону застосування, яке включає сучасні системи візуалізації, оптичні комунікації, пристрої носимої електроніки (медичні сенсори), системи моніторингу навколишнього середовища та інші сфери [131–133]. На Рис. 1.11 зображено типову пошарову структуру органічних фотодетекторів, а також перспективи розвитку та можливі застосування гнучких OPD для роботи в NIR області спектра.

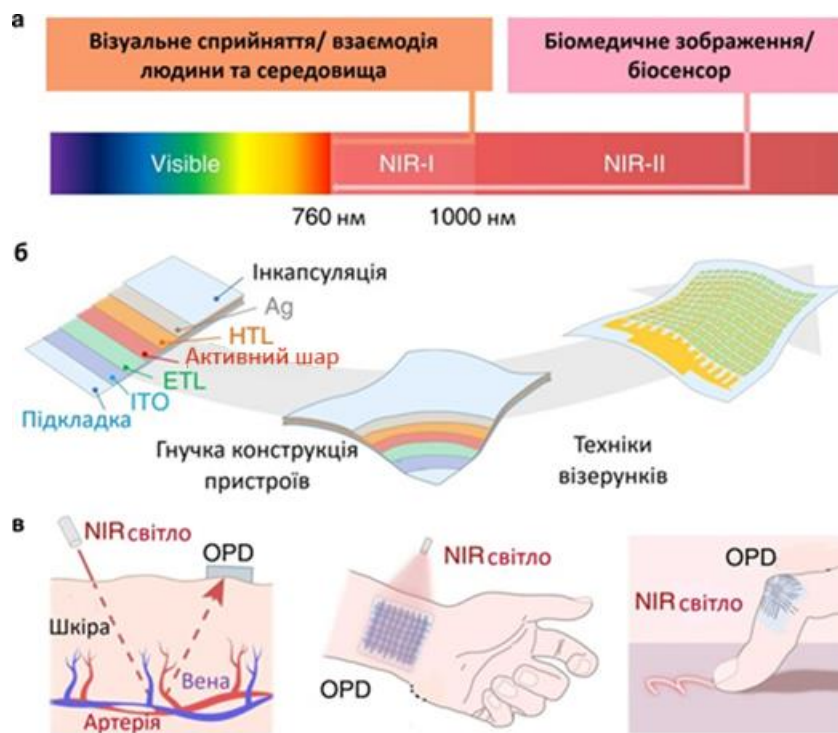


Рис. 1.11. Застосування гнучких OPD NIR: (а) Перспективи розвитку NIR OPD. (б) Пошарова структура OPD NIR. (в) Нові застосування гнучких оптичних пристроїв, чутливих в NIR-діапазоні.

Органічні напівпровідники становлять цікаву групу електронних матеріалів, оскільки поєднують у собі властивості класичних напівпровідників із низкою переваг, притаманних органічним сполукам. Органічні напівпровідники (π -спряжені молекули та полімери) мають високі коефіцієнти екстинкції через велике перекривання хвильових функцій між основним електронним станом і найнижчим збудженим станом, що дозволяє їм досягати інтенсивних смуг поглинання світла в тонких і гнучких плівках (< 200 нм) [134]. Для порівняння, щоб досягти аналогічного поглинання світла, потрібен шар кремнію товщиною кілька мікрометрів. Крім того, профіль поглинання органічних матеріалів можна легко налаштувати, модифікувавши хімічну структуру, що відкриває нові функції фотодетектування, яких неможливо досягти за допомогою звичайних неорганічних матеріалів. Це стає можливим завдяки регулюванню довжини хвилі поглинання світла шляхом зміни хімічної структури органічної сполуки, що дозволяє адаптувати їх для роботи у заданій спектральній області [135]. Крім того, можливість нанесення органічних матеріалів з розчинів, зокрема методами спіноутингу (центрифугування) [136], струменевого друку [137], відкриває перспективи використання таких напівпровідників у майбутніх електронних пристроях для друку з новими властивостями, зокрема малою масою, гнучкістю, біосумісністю та біодеградабельністю. Водночас, для успішного впровадження органічних фотодетекторів у комерційні застосування необхідно подолати низку технологічних викликів, пов'язаних із забезпеченням стабільності, чутливості та селективності пристроїв.

Органічні фотодіоди належать до класу світлочутливих пристроїв, які перетворюють світлове випромінювання на електричний сигнал шляхом поглинання фотонів активним органічним шаром. У результаті цього процесу відбувається генерація електронно-діркових пар і фотоіндуковане перенесення заряду між донорними та акцепторними компонентами, що забезпечує ефективне перетворення світлової енергії на електричний сигнал. [138]. Через низьку діелектричну проникність ($\epsilon \approx 3-4$) та локалізовану природу збуджених станів в органічних напівпровідниках поглинання світла призводить до утворення

електронно-діркових пар (екситонів), зв'язаних кулонівськими силами [139, 140]. Типові енергії зв'язку екситонів в органічних матеріалах зазвичай знаходяться в діапазоні від 0,3 до 0,5 еВ [140]. Для генерації значного фотоструму необхідно забезпечити ефективне розділення екситонів на вільні носії заряду. Поширеним підходом до такого розділення є створення гетеропереходу між електронодонорним (донором) та електроноакцепторним (акцептором) матеріалом, де відмінності у спорідненості до електронів та/або потенціалах іонізації створюють рушійну силу для просторового розділення зарядів (Рис. 1.12а).

Перші органічні фотодетектори були побудовані на основі планарної двошарової гетероструктури, де екситони можуть ефективно розділятися за рахунок дифузії при досягненні інтерфейсу донор–акцептор. Однак фотострум у таких пристроях обмежений малою довжиною дифузії екситонів в органічних напівпровідниках, яка зазвичай становить приблизно 5–20 нм [141]. Таким чином, необхідно досягти компромісу між збором екситонів (який вимагає тонких шарів) та ефективним поглинанням світла (яке, навпаки, потребує товстих шарів) [142].

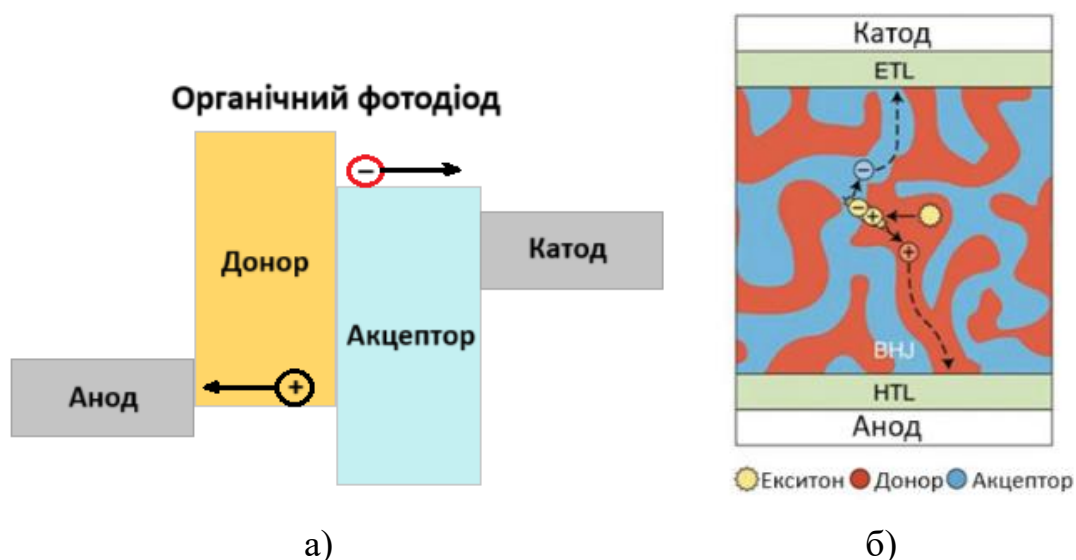


Рис. 1.12. (а) Зонна діаграма органічного фотодіода, що ілюструє поділ зарядів екситонів на межі донор-акцептор. (б) Структура об'ємного гетеропереходу (ВНІ).

Ефективне збирання екситонів без втрати здатності поглинати світло досягається завдяки використанню структури об'ємного гетеропереходу (bulk heterojunction, ВНІ) (Рис. 1.12б) [143, 144]. Структура ВНІ являє собою двонаправлену взаємопроникну структуру донорних і акцепторних матеріалів із наномасштабним фазовим розділенням. Значна площа міжфазної поверхні суттєво зменшує відстань, яку повинні подолати екситони, перш ніж досягти інтерфейсу, на якому вони можуть розділитися на вільні носії заряду. Фотострум генерується, коли носії заряду успішно екстрагуються на електродах без рекомбінації [145].

Більшість сучасних органічних фотоприймачів базуються на гетеропереході донор–акцептор, що забезпечує ефективне розділення фотогенерованих електронів і дірок. Попри те, що деякі пристрої мають планарну (двошарову) структуру [146], більшість реалізовані у вигляді структур з об'ємним гетеропереходом. Насправді, багато передових органічних фотоприймачів і органічних світлових перетворювачів виготовляються на основі подібних гетеросистем, що зумовлено високою ефективністю генерації носіїв заряду в таких системах.

Найпоширенішим типом напівпровідникового фотодетектора є фотодіод—двохвивідний пристрій, який створює фотодетекторний відгук шляхом збирання фотогенерованих електронів і дірок на відповідних електродах. Фотодіод може працювати у фотопровідному (РС) або фотовольтаїчному (РV) режимах (Рис. 1.13). У фотопровідному режимі органічний фотодіод знаходиться під зворотним зміщенням (катод має позитивний потенціал відносно анода), що сприяє розділенню електрон-діркових пар за рахунок електричного поля та збільшує вихідний фотострум для реєстрації сигналу [147]. У фотовольтаїчному (фотоелектричному) режимі потік фотоструму обмежений, у результаті чого формується фотонапруга. Цей режим використовується у сонячних елементах для перетворення сонячного світла в електроенергію. У носимих пристроях фотодіоди, працюючи у фотовольтаїчному режимі, можуть забезпечувати живлення різних електронних компонентів (наприклад, світлодіоди або електрохімічні сенсори) [148]. Структура органічних фотодіодів може бути

традиційною (катод/активний шар/анод) або інверсною (анод/активний шар/катод) [149].

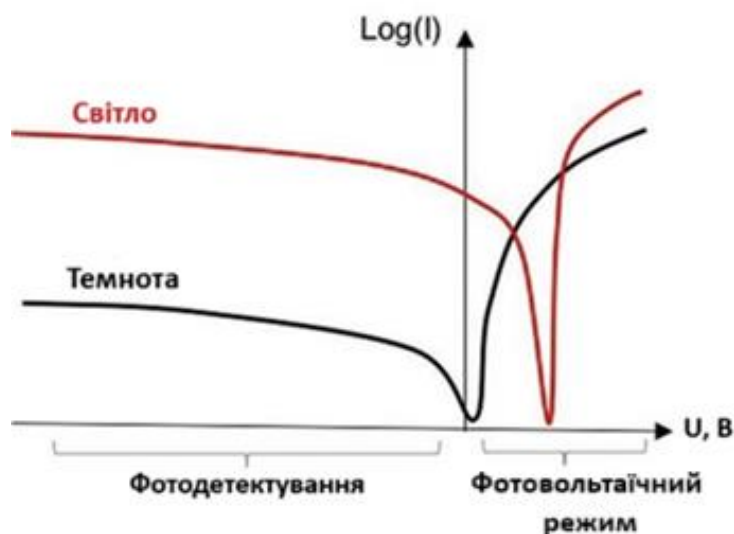


Рис. 1.13. Типові вольт-амперні характеристики фотодіодів у темряві та при освітленні.

Однак важливо зазначити, що матеріали з оптимізованими характеристиками для органічних світлових перетворювачів не завжди є найкращими для фотоприймачів. Наприклад, якщо матеріали для органічних світлових перетворювачів розробляються з метою максимально широкого спектрального охоплення сонячного випромінювання, то фотоприймачі для носимих пристроїв мають інші вимоги до діапазону поглинання. Таким чином, існує значний простір для подальших досліджень у напрямку вдосконалення матеріалів та конструкцій пристроїв з метою оптимізації органічних фотоприймачів для застосувань поза межами сонячної енергетики.

Поряд з органічними матеріалами, перспективними для застосування у фотодетекторах є перовськітні структури, які забезпечують широкосмугову чутливість від ультрафіолетової до ближньої інфрачервоної області спектра [150]. Проте, незважаючи на високі оптичні характеристики, проблема недостатньої стабільності перовськітних фотодетекторів і сонячних елементів залишається актуальною і потребує подальших досліджень.

Важливою проблемою органічних фотодіодів, особливо тих, що чутливі до червоного та ближнього інфрачервоного світла, є високий рівень темного струму (J_d), який вимірюється в пристрої при зворотному зміщенні без освітлення. Для підвищення детективності (D^*) значення темного струму повинно бути якомога нижчим. Основними джерелами цього струму є носії заряду, інжектвані з електродів, та внутрішня провідність полімерної суміші. Для фотодетекторів, чутливих до короткохвильової області видимого спектра, темновий струм можна суттєво зменшити, якщо нанести на прозорий електрод ІТО електронно-блокуючий шар із донорного полімеру з великим значенням ширини забороненої зони, змішаного з C70. [151]. Зменшення темного струму є особливо складним завданням для фотодетекторів, призначених для ближньої інфрачервоної області, оскільки низькоенергетичні напівпровідники можуть генерувати рухомі носії заряду за рахунок теплової енергії.

Один зі способів зменшення темного струму – це збільшення товщини активного шару. Оптимальна товщина повинна забезпечувати баланс між низьким темновим струмом і швидкодією пристрою, що зазвичай становить 100–300 нм залежно від матеріалу та конструкції. Однак такий підхід призводить до уповільнення динаміки пристрою, якщо тільки активний шар не виготовлений із напівпровідників із високою рухливістю носіїв заряду, як було продемонстровано у дослідженні Zhong [152].

Відомо, що органічні напівпровідники зазвичай демонструють низьку рухливість носіїв заряду порівняно з неорганічними матеріалами: від 10^{-6} до 10^{-3} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ у аморфних плівках і до 10 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ у впорядкованих структурах [153]. На межі розподілу фаз можуть також утворюватися міжмолекулярні стани перенесення зарядів (charge-transfer, CT) з енергією, нижчою за оптичну ширину забороненої зони [154]. Такі CT-стани слабо пов'язані з основним станом через оптичні переходи, що може призводити до розширення краю поглинання, як це зафіксовано для багатьох матеріалів [155]. Тому можливість використання цих підзонних CT-станів для розширення спектрального діапазону поглинання

органічних фотоприймачів у ближній інфрачервоній області спектра є актуальним завданням.

1.5. Висновки до першого розділу

Однією з основних проблем у сфері органічної електроніки є обмежена ефективність і стабільність органічних світловипромінювальних пристроїв та фотодетекторів, що обумовлює необхідність пошуку нових матеріалів із збалансованими транспортними властивостями носіїв заряду. Органічні матеріали демонструють різноманітні механізми випромінювання, серед яких найефективнішим є термічно активована затримана флуоресценція. У цьому контексті актуальним є:

- Створення та дослідження нових амбіполярних TADF-сполук, здатних забезпечити ефективну генерацію екситонів та покращену продуктивність пристроїв.
- Оптимізація молекулярних структур шляхом введення різних донорно-акцепторних замісників, які впливають на характеристики фотолюмінесценції та електронної провідності. Такий підхід дозволяє не лише покращити оптичні властивості, а й підвищити енергетичну ефективність приладів.
- Розроблення та дослідження нових легуючих систем на основі амбіполярних сполук, їх інтеграція в органічні структури для оптимізації електронних властивостей органічних напівпровідників.
- Вивчення процесів формування та оптимізації геометричних параметрів квантових ям, зокрема їх товщини та матеріалів бар'єрних шарів, для покращення процесів просторової локалізації екситонів з метою підвищення ефективності і стабільності світловипромінювальних пристроїв.
- Дослідження нових матеріалів з покращеними фотофізичними характеристиками та розроблення на їх основі органічних фотоприймачів для реєстрації сигналів у NIR-діапазоні, що відкриває нові перспективи для реєстрації сигналів низької інтенсивності у ближній інфрачервоній області спектра.

РОЗДІЛ II. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВОСИНТЕЗОВАНИХ АМБІПОЛЯРНИХ ПОХІДНИХ БЕНЗОДІОКСИНОХІНОКСАЛІНУ ТА ВИГОТОВЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СВІТЛОДІОДІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Як зазначалось вище, термічно активована затримана флуоресценція є одним із ключових механізмів випромінювання з точки зору можливості їхнього застосування в OLED технології, що базується на зворотному міжсистемному переході між першими триплетним (T_1) і синглетним (S_1) станами. Важливою характеристикою органічних напівпровідникових матеріалів із притаманним механізмом TADF є мала енергетична щілина (ΔE_{ST}) між цими збудженими станами, що забезпечує ефективне залучення триплетних екситонів до процесу випромінювання. Практична реалізація даного механізму забезпечує високу квантову ефективність і є основою для створення високоефективних OLED третього покоління. Ефективні матеріали, які демонструють випромінювання за механізмом TADF, зазвичай мають амбіполярну молекулярну структуру, що базується на донорно-акцепторних взаємодіях. Найпоширенішими є конфігурації типу донор-акцептор (D-A) або донор-акцептор-донор (D-A-D) [156]. У таких структурах внутрішньомолекулярне перенесення заряду відбувається між донорними та акцепторними фрагментами молекули. Варто зазначити, що однією з основних труднощів при розробленні донорно-акцепторних TADF-сполук із заданими спектральними характеристиками є пошук оптимального поєднання донорного фрагмента з відповідним акцептором [157]. Крім того, складність молекулярної архітектури таких сполук часто ускладнює їх синтез, що є додатковим викликом у створенні подібних матеріалів. У зв'язку з цим синтез нових сполук із TADF-властивостями та проєктування їхньої молекулярної архітектури є одним із пріоритетних напрямів сучасної органічної наноелектроніки та багатьох інших галузей. Серед таких перспективних органічних напівпровідників важливе місце займають похідні хіноксаліну. Їхня структура дозволяє ефективно реалізовувати внутрішньомолекулярне

перенесення заряду, а також регулювати донорно-акцепторні властивості, що робить ці сполуки придатними для створення вискоєфективних TADF-матеріалів нового покоління [158].

Сполуки на основі хіноксаліну є одними з найпоширеніших випромінювачів при виготовленні ефективних жовтих, помаранчевих і червоних OLED, оскільки вони характеризуються вузькою оптичною забороненою зоною, а також високою термічною та електрохімічною стабільністю [159, 160]. Хіноксалінове кільце легко утворюється без використання каталізатора за допомогою конденсації між *альфа*-дикетонами та *орто*-фенілендіамінами, що забезпечує можливість структурного налаштування молекули [161–163]. У контексті структурного дизайну, архітектура D-A-D, в якій донори електронів розташовані в *орто*-положенні до акцептора хіноксаліну, і фенільні зв'язки, що часто включені для просторового розділення акцепторної та донорної частин, є вигідними, оскільки це забезпечує сильно скручену молекулярну конфігурацію, що обмежує довільне обертання донорних фрагментів і призводить до високих PLQY сполук, відповідно [164, 165]. Використання хіноксалінового фрагмента в дизайні органічних випромінювачів дозволяє не тільки підвищити PLQY, але й послабити π - π взаємодії та ініціювати посилення випромінювання в твердому стані (SSE). Приєднання атомів фтору до хіноксалінового фрагмента може збільшити константу швидкості зворотного міжсистемного переходу (k_{RISC}), що є перевагою для сполук TADF [166]. Отже, комплексне дослідження зазначених органічних сполук, що демонструють термічно активовану затриману флуоресценцію, підсилену у твердому стані, є особливо важливим завданням для їхнього широкого застосування в приладах органічної наноелектроніки.

З цією метою в роботі досліджувались транспортні, термічні, електрохімічні, фотофізичні властивості трьох новосинтезованих сполук донорно-акцепторного типу на основі хіноксаліну: 3-біс(4-бромфеніл)бензо[5,6][1,4]діоксина[2,3-g]хіноксалін (QBr2), 2,3-біс(4-(9,9-диметилакридин-10(9H)-іл)феніл)бензо[5,6][1,4]діоксина[2,3-g]хіноксалін (QAc2) і 2,3-біс(4-(10H-

феноксазин-10-іл)феніл)бензо[5,6][1,4]діоксисино[2,3-g]хіноксалін (QPhox2), структурні формули яких зображено на Рис. 2.1.



Рис 2.1. Хімічні структури новосинтезованих випромінювачів на основі хіноксаліну.

Також на основі аналізу результатів комплексних досліджень сполук QAcr2 і QPhox2, було виготовлено світловипромінювальні структури на їх основі і проаналізовано електролюмінесцентні властивості.

2.1. Дослідження транспортних властивостей носіїв заряду в плівках досліджуваних сполук

Важливим параметром базових матеріалів для OLED, що значною мірою визначає характеристики електролюмінесцентного пристрою, зокрема природу механізму перенесення зарядів, є рухливість носіїв заряду. Величина рухливості також є одним з визначальних критеріїв, які беруться до уваги при розробці дизайну OLED.

Визначення рухливості носіїв заряду (μ) в тонких органічних плівках на основі новосинтезованих сполук здійснювали з використанням часопротітного методу (time of flight (TOF)) [167]. За цією методикою термовакuumним нанесенням на попередньо очищеній скляній підкладці із провідним оптично прозорим шаром оксиду індію та олова (ITO) пошарово формували структуру ITO/досліджуваний матеріал/Al. Слід зазначити, що шар алюмінію товщиною 80 нм був нанесений на поверхню зразків в якості верхнього напівпрозорого електрода, а нижнім електродом слугувала плівка ITO. Органічні шари та

алюмінієву плівку наносили в вакуумній камері установки Kurt J. Lesker, розміщеній в герметичному боксі MB EcoVar4G, при залишковому тиску (приблизно 10^{-5} торр). Значення товщини (d) контрольних органічних плівкових зразків QAc2 і QPhox2, визначали за допомогою профілометра Profilm3D (Рис. 2.2), отримані значення становили 1,066 мкм і 1,826 мкм, відповідно. Такі значення товщин є типовими для зразків, які зазвичай застосовуються при визначенні рухливості носіїв заряду методом TOF.

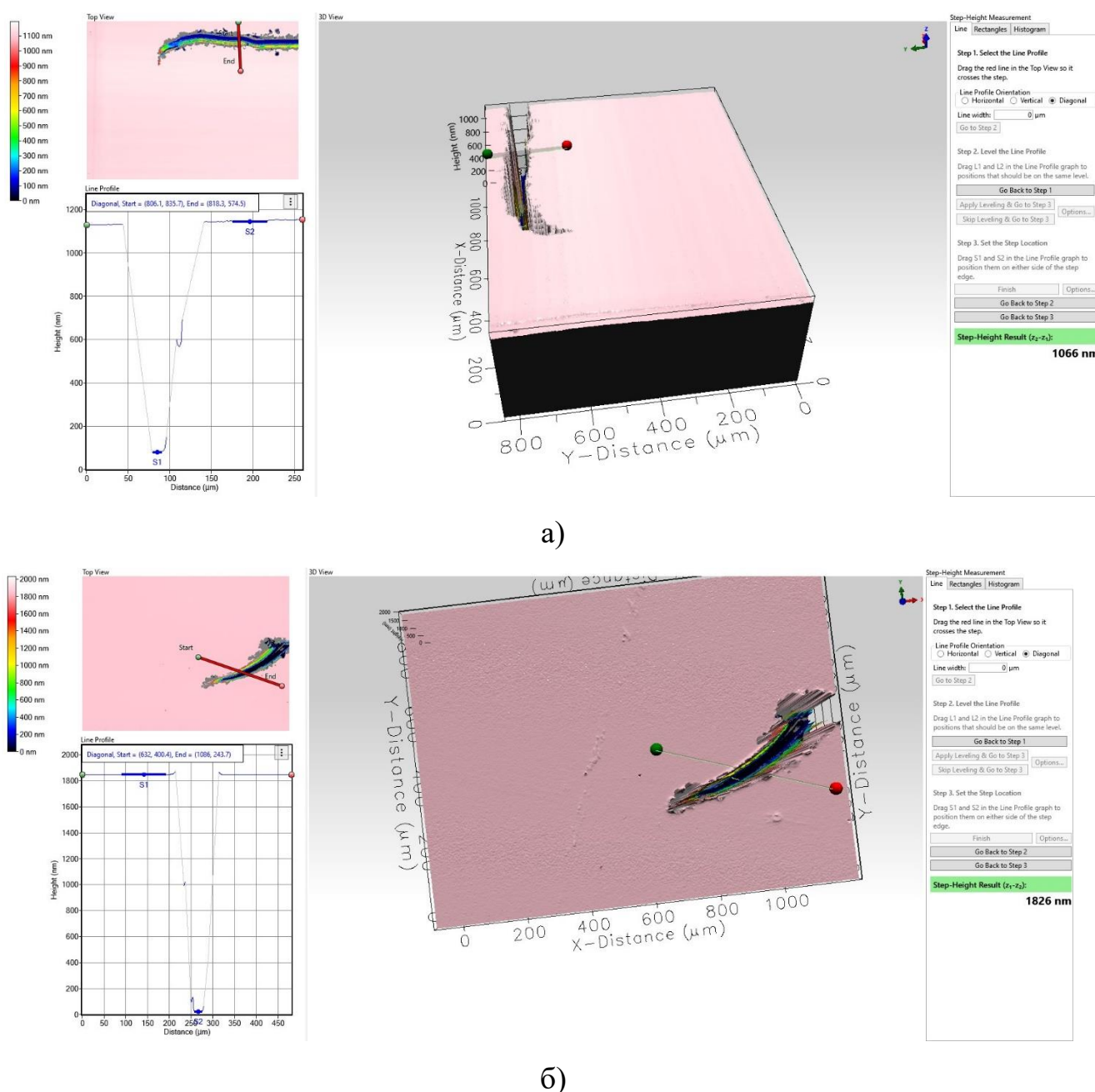


Рис. 2.2. Візуалізація вимірювання товщини твердих плівок сполук QAc2 (а) і QPhox2 (б) за допомогою профілометра Profilm3D.

При визначенні електронної рухливості дослідних матеріалів формували зовнішнє однорідне електричне поле з напруженістю ($\sim 10^5$ В/см) у структурі ІТО/досліджуваний матеріал/Al. Для цього до шару ІТО прикладали негативний потенціал, до алюмінієвого електрода – позитивний. У процесі експерименту використовували електрометр Keithley 6517В. Для дослідження діркової рухливості змінювали полярність підключення. Фотогенеровані носії заряду утворювалися на інтерфейсі електрод-досліджуваний матеріал шляхом опромінення імпульсним Nd:YAG-лазером (EKSPLA NL300, довжина хвилі 355 нм, тривалість імпульсу 3-6 нс). Інтенсивність лазерного опромінення підбирали таким чином, щоб уникнути об'ємної генерації носіїв заряду. Отже, транспортні властивості дослідних органічних сполук QAc2 і QPhox2 визначалися за допомогою часу пробігу (t_{tr}) фотогенерованих носіїв заряду, що дрейфували через зразок відомої товщини (d) під дією постійного прикладеного електричного поля.

Скорочення лінійної залежності часу пробігу (t_{tr}) на перехідних кривих фотоструму (Рис. 2.3) фіксувалось на екрані цифрового запам'ятовуючого осцилографа Tektronix TDS 3052C зі збільшенням напруженості електричного поля, що обумовлено швидшим дрейфом фотогенерованих носіїв заряду через шар зразка. Завдяки низькій дисперсії швидкості переносу дірок у QPhox2 (Рис. 2.3в), перехідні струми з чітко визначеним t_{tr} спостерігалися вже при низьких значеннях напруженості електричного поля $2,7 \times 10^4$ В/см. Натомість через високу дисперсію швидкості транспорту носіїв заряду у QAc2 було складно виявити часи пробігу при значеннях напруженості електричного поля, нижче 1×10^6 В/см.

Нажаль, через високу кристалічність плівки органічної сполуки QBr2 метод TOF виявився не ефективним способом для вивчення рухливості носіїв заряду в цьому органічному напівпровіднику.

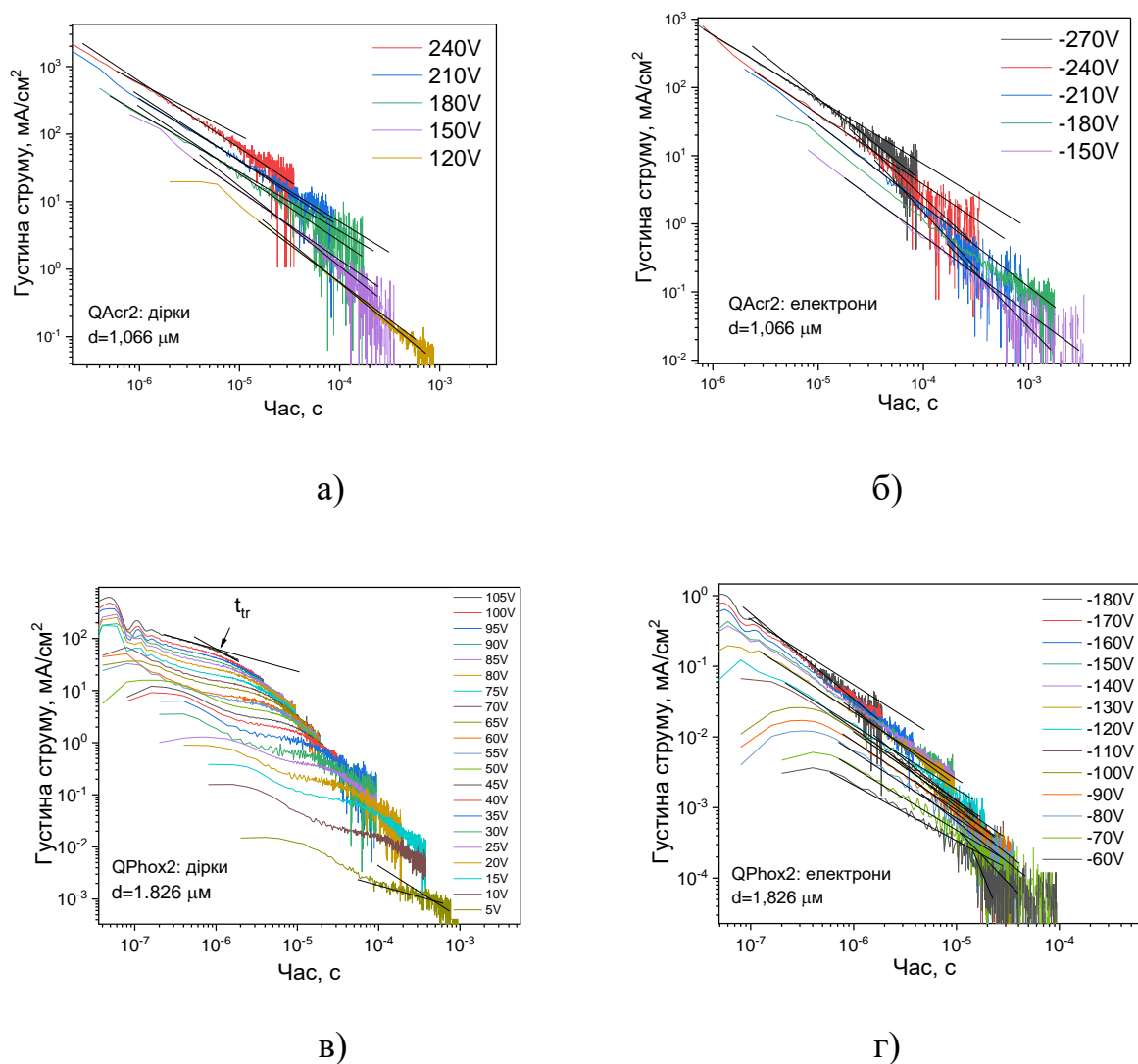


Рис. 2.3. Часопролітні перехідні характеристики (ТОФ) для дірок і електронів, записані для товстих плівок QAc2 (а, б) і QPhox2 (в, г) при різних напругах.

Значення рухливості дірок і електронів ($\mu_{h,e}$) для плівок QAc2 і QPhox2 розраховували за формулою [168]:

$$\mu_{h,e} = \frac{d^2}{U \cdot t_{tr}}, \quad (2.1)$$

де t_{tr} - час пробігу носіїв заряду через шар органічного напівпровідника; U - прикладена напруга до електродів зразка; d - товщина плівок досліджуваних матеріалів.

Графічна залежність рухливості носіїв заряду від електричного поля для досліджуваних матеріалів представлена на Рис. 2.4.

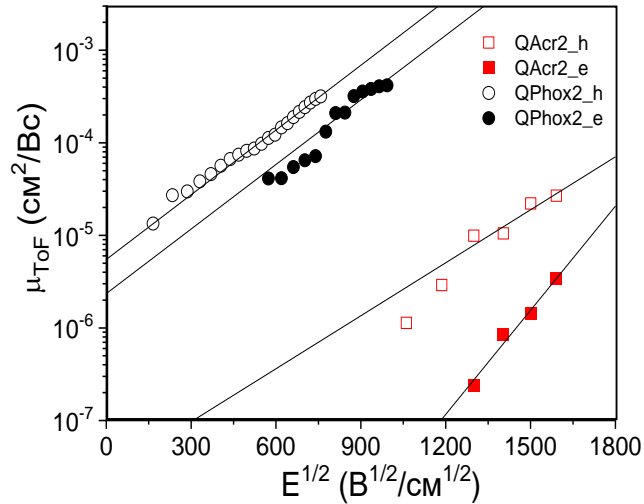


Рис. 2.4. Залежність рухливостей дірок (h) та електронів (e) від прикладеного електричного поля в плівках QAcr2 та QPhox2 (лінії отримано за допомогою залежності Пула–Френкеля).

Значення рухливостей носіїв заряду за відсутності електричного поля ($\mu_{0h,e}$) та, залежні від електричного поля, параметри ($\beta_{e,h}$) для QAcr2 та QPhox2 було розраховано з використанням співвідношення Пула–Френкеля, яке описує зменшення енергетичного бар'єру для вивільнення носіїв заряду (електронів або дірок) під впливом зовнішнього електричного поля: $\mu_{h,e} = \mu_{0h,e} \cdot \exp(\beta_{e,h} E^{1/2})$ [169], та встановлено їх відмінність відповідно до зміни електричного поля. Отримані результати очевидно пов'язані з різною природою донорних замісників бензодіоксінноксалину. Зведена інформація про результати відповідних розрахунків наведена у Таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Параметри транспортування носіїв заряду для сполук QBr2, QAcr2, QPhox2.

Сполука	d , мкм	μ_{0h} , $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	μ_{0e} , $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	β_h , $\text{V}^{0,5} \text{cm}^{-0,5}$	β_e , $\text{V}^{0,5} \text{cm}^{-0,5}$
QBr2	-	-	-	-	-
QAcr2	1,066	$6,5 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
QPhox2	1,826	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$

d - товщина плівки; μ_{0h} / μ_{0e} - діркова та електронна дрейфова рухливість у нульовому електричному полі; β_h / β_e - параметри, що залежать від електричного поля.

За результатами проведених вимірювань і розрахунків було виявлено, що сполука на основі феноксазину (QPhox2) продемонструвала біполярні властивості перенесення заряду із значеннями рухливостей дірок та електронів, що досягали $3,2 \times 10^{-4}$ і $1,5 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ відповідно, при напруженості електричного поля $5,8 \times 10^5 \text{ В/см}$. Натомість при значно вищій напруженості електричного поля $2,5 \times 10^6 \text{ В/см}$, величини рухливостей дірок і електронів для похідної акридину (QAc2) досягли лише $2,7 \times 10^{-5}$ і $3,5 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$, відповідно. Отже, сполука на основі феноксазину (QPhox2), на відміну від похідної акридину (QAc2), краще підходить для використання в якості емітера у світловипромінювальних пристроях завдяки біполярним властивостям транспорту носіїв заряду.

2.2. Дослідження термічних властивостей новосинтезованих сполук QBr2, QAc2, QPhox2

Дослідження термічних властивостей новосинтезованих сполук QBr2, QAc2 та QPhox2 є важливим етапом оцінки їхньої стабільності в процесі технології створення органічних світлодіодів на основі цих сполук. Для оцінки термічної стабільності досліджуваних матеріалів на основі хіноксаліну та морфологічних змін їх плівок в роботі використовували методи диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) та термогравіметричного аналізу (ТГА), які дозволяють визначити температурні характеристики, такі як температури плавлення, склування, кристалізації та деструкції (температура 5%-ої втрати маси). Аналіз ДСК проводився з використанням термоаналізатора серії TA Instruments Q2000. В процесі дослідження зразки QBr2, QAc2 та QPhox2 і алюмінієвий еталон нагрівали з швидкістю $10 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ в атмосфері азоту при цьому різниця в кількості теплоти між зразком і еталоном реєструвалась у вигляді фазових переходів (піків на термограмі) характерних для новосинтезованих матеріалів. Термогравіметричний аналіз проводили для визначення зміни маси зразка в залежності від температури/часу для вивчення термічної стабільності матеріалів за допомогою TA Instrument Q50. Швидкість нагрівання становила $20 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ в

атмосфері азоту (Рис. 2.5). Відповідні дані проведених вимірювань узагальнено в Таблиці 2.2.

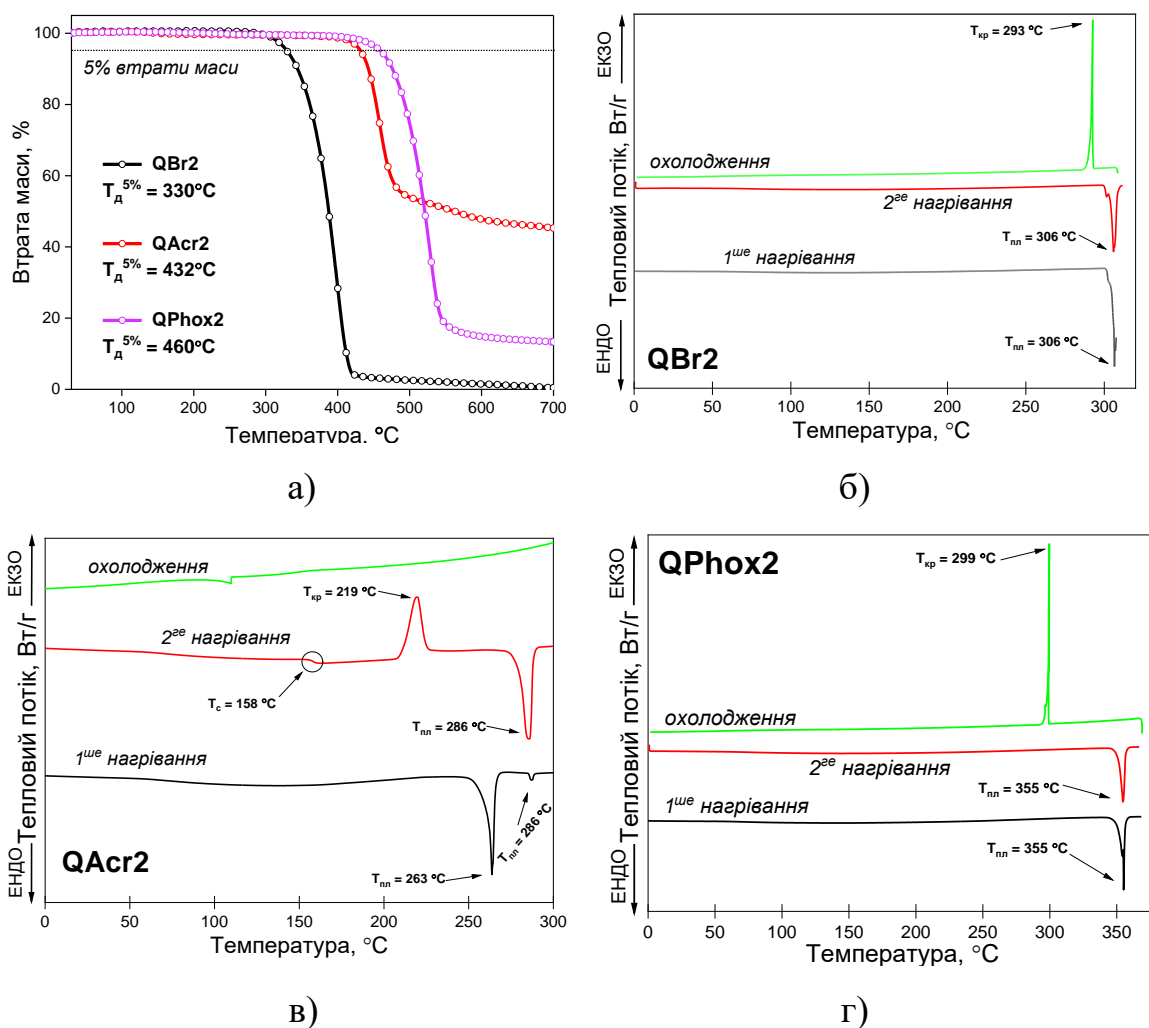


Рис. 2.5. Криві ТГА (а) і ДСК сполук QBr2(б), QAc2 (в) і QPhox2 (г).

Випромінювачі QBr2, QAc2 і QPhox2 продемонстрували відмінну термічну стабільність із температурою початку термічної деструкції (5% втрати ваги) вище 330 °С (Рис. 2.5а).

Таблиця 2.2. Термічні характеристики сполук QBr2, QAc2, QPhox2.

Сполука	$T_{д}^{5\%}, ^\circ C^a$	$T_c, ^\circ C^b$	$T_{пл}, ^\circ C^c$	$T_{кр}, ^\circ C^2$
QBr2	330	-	306 ^{d,e}	293 ^e
QAc2	432	158 ^e	263 ^d , 286 ^{d,e}	219 ^e
QPhox2	460	-	355 ^d	299 ^e

^a – температура 5% втрати маси, визначена з кривих ТГА; ^b – температура склування; ^c – температура плавлення; ² – температура кристалізації; ^d – визначається при першому нагріванні; ^e – визначається при охолодженні; ^e – визначається під час другого нагрівання.

Сполука на основі феноксазину (QPhox2) продемонструвала найвищу термічну стабільність з температурою 5% втрати маси рівною 460 °С. Значення температури 5% втрати маси для акридинвмісної сполуки (QAc2) становить 432 °С. Вищу термічну стабільність QPhox2 можна пояснити інтенсивнішими міжмолекулярними взаємодіями у твердому стані. Під час проведення ТГА для сполуки QBr2 зафіксовано повну втрату ваги, що відповідає процесу сублимації (перехід речовини з твердої фази безпосередньо в газоподібну без утворення рідкої).

В результаті синтезу досліджувані сполуки отримували у вигляді кристалічних речовин, а за допомогою диференціальної сканувальної калориметрії доведено їхню кристалічність. Під час першого нагриваючого сканування методом ДСК сполуки QBr2 і QPhox2 продемонстрували поодинокі сигнали ендотермічного плавлення при температурах 306 і 355 °С, відповідно. Подібні сигнали спостерігалися і при повторному нагриванні. Під час охолоджувальних сканувань для обох сполук було зафіксовано піки кристалізації при 293 і 299, °С відповідно. Для жодної з цих сполук не спостерігалось явища склування - процесу, при якому аморфні матеріали під час охолодження переходять з в'язкопластичної фази в тверду, зберігаючи свою аморфну структуру (Рис. 2.5 б,г). Сполука QAc2 під час першого нагривання показала два сигнали ендотермічного плавлення при 263 і 286 °С, що, ймовірно, обумовлено утворенням різних поліморфних форм. Охолодження розплаву призвело до склування при 158 °С, що вказує на здатність сполуки QAc2 до утворення молекулярного скла. Друге нагривання сполуки QAc2 виявило пік кристалізації при 219 °С і пік плавлення при 286 °С (Рис. 2.5в). Отже, висока термічна стабільність випромінювачів QBr2, QAc2 і QPhox2, а також морфологічна стійкість їхніх плівок є достатньою для потенційного використання цих сполук у вигляді термовакуумно сформованих плівок у технології OLED.

2.3. Електрохімічні та фотоелектричні властивості сполук QBr2, QAc2 і QPhox2

За допомогою електрохімічного методу циклічної вольтамперометрії (CV) проводили дослідження окисно-відновних властивостей досліджуваних матеріалів для визначення потенціалів окиснення та відновлення, з яких розраховували енергетичні рівні найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (НОМО) та найнижчої вільної молекулярної орбіталі (LUMO) синтезованих сполук QBr2, QAc2 і QPhox2. Метод полягає у реєстрації струму, що протікає через зразок у розчині, при зміні потенціалу робочого електрода в заданому діапазоні. Циклічні вольтамперометричні вимірювання проводили у триелектродній комірці потенціогальваностата типу Autolab за допомогою скловуглецевого робочого електрода, використовуючи як розчинник дихлорметан, що містив 0,1 М допоміжний електроліт тетра-*n*-бутиламоній гексафторофосфат (TBAPF₆) при 25 °С; швидкість сканування становила 50 мВ/с, тоді як концентрація зразка становила 10⁻³ М. Срібний хлоридний електрод (Ag/AgCl) використовували, як електрод порівняння. Платиновий дріт використовували як допоміжний електрод. Окисно-відновну пару фероцен/фероценій (Fc/Fc⁺) використовували як внутрішній стандарт для обчислення початкових потенціалів окиснення ($E_{\text{ок}}^{\text{onset}}$) та відновлення ($E_{\text{відн}}^{\text{onset}}$) для оцінки рівня НОМО і LUMO, відповідно. При анодному скануванні сполука QBr2 продемонструвала одну необоротну хвилю окиснення зі значенням $E_{\text{ок}}^{\text{onset}} = 1,16$ В. Для сполуки QAc2 характерне квазіоборотне окиснення ($E_{\text{ок}}^{\text{onset}} = 0,48$ В), що є типовим для акридиновмісних сполук із незаміщеними положеннями С-3 та С-6 в акридиновому фрагменті [170]. Сполука QPhox2 показала оборотне окиснення при 0,3 В. При катодному скануванні всі сполуки демонстрували одиничні оборотні хвилі відновлення зі значенням $E_{\text{відн}}^{\text{onset}} = 2,08$ В, що обумовлено наявністю однакового бензодіоксинохіноксалінового електроноакцепторного фрагмента. За результатами циклічних вольтамперометричних вимірювань також розраховали ширину забороненої зони (E_G^{CV}), яка визначає величину енергетичної щілини між рівнями НОМО і LUMO в органічних напівпровідниках, що є аналогами

валентної зони та зони провідності в неорганічних напівпровідниках [171] за формулою:

$$E_G^{CV} = E_{\text{ок}}^{\text{onset}} - E_{\text{відн}}^{\text{onset}}, \quad (2.2)$$

де $E_{\text{ок}}^{\text{onset}}$ - потенціал початку окиснення, eВ; $E_{\text{відн}}^{\text{onset}}$ - потенціал початку відновлення, eВ. Вольтамперограми зображені на Рис. 2.6а, а результати вимірювань і розрахунків зведені в Таблиці 2.3.

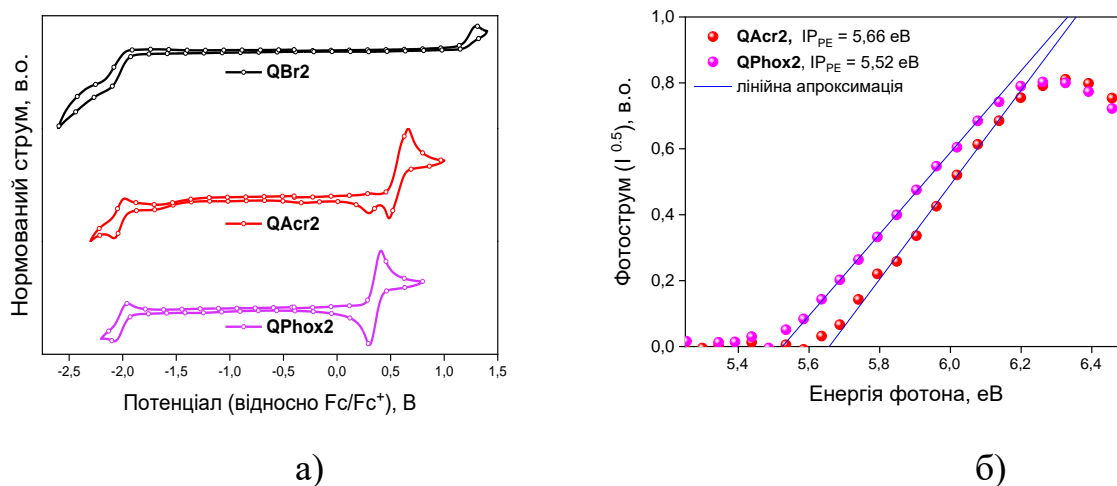


Рис. 2.6. а) Циклічні вольтамперограми розчинів сполук QBr2, QAc2 та QPhox2. б) Спектри фотоелектронної емісії вакуумно нанесених плівок сполук QAc2 та QPhox2.

Для оцінки стабільності молекул новосинтезованих сполук під час окиснення та їх електронної спорідненості з іншими молекулами, в роботі визначали потенціал іонізації (IP^{CV}) - енергію, необхідну для видалення електрона з молекули (НОМО-орбіталі) і утворення позитивно зарядженого іона, а також енергію спорідненості до електрона (EA^{CV}), що виділяється при приєднанні електрона до молекули (LUMO-орбіталі) з утворенням негативно зарядженого іона, використовуючи наступні рівняння [172]:

$$IP^{CV} = E_{\text{корекція}} + E_{\text{ок}}^{\text{onset}}, \quad (2.3)$$

$$EA^{CV} = E_{\text{корекція}} - E_{\text{відн}}^{\text{onset}}, \quad (2.4)$$

де $E_{\text{корекція}}$ - це формальний потенціал окисно-відновної пари (Fc/Fc+), який становить 5,1 eВ за енергетичною шкалою Фермі для розчинів.

В результаті проведених обчислень бромвмісна сполука QBr2 продемонструвала найвище значення потенціалу іонізації $IP^{CV} = 6,26$ еВ. Сполука QAc2 характеризувалася значенням $IP^{CV} = 5,58$ еВ, що дещо перевищує відповідне значення для QPhox2 ($IP^{CV} = 5,4$ еВ). Це можна пояснити вищою електронодонорною здатністю феноксазинової групи. Значення енергії спорідненості до електрона EA^{CV} для всіх досліджуваних сполук становили 3,02 еВ.

Таблиця 2.3. Електрохімічні та фотоелектричні параметри сполук QBr2, QAc2, QPhox2.

Сполука	$E_{ок}^{onset}$, ^a еВ	$E_{відн}^{onset}$, ^b еВ	IP^{CV} , ^g еВ	EA^{CV} , ^z еВ	E_G^{CV} , ^d еВ	$IP^{ФЕ}$, ^e еВ	E_g , ^e еВ	$EA^{ФЕ}$, ^{жс} еВ
QBr2	1,16	2,08	6,26	3,02	3,24	-	2,88	-
QAc2	0,48	2,08	5,58	3,02	2,56	5,66	2,76	2,9
QPhox2	0,3	2,08	5,4	3,02	2,38	5,52	2,69	2,83

Значення: ^{a, b} – отримані за допомогою циклічної вольтамперометрії у CH_2Cl_2 ; ^{g, z} – розраховані за формулами $IP^{CV} = E_{корекція} + E_{ок}^{onset}$; $EA^{CV} = E_{корекція} - E_{відн}^{onset}$ відповідно; ^d – визначене за допомогою рівняння $E_G^{CV} = E_{ок}^{onset} - (-E_{відн}^{onset})$; ^e – оцінене за допомогою фотоелектронної емісійної спектроскопії твердих плівок досліджуваних сполук; ^e – визначене за допомогою лінійної екстраполяції початку спектру поглинання твердих плівок сполук QBr2, QAc2, QPhox2 до перетину з віссю абсцис; ^{жс} – електронна спорідненість, розрахована за формулою $EA^{ФЕ} = IP^{ФЕ} - E_g$.

Оскільки основною метою синтезу досліджуваних сполук є їх застосування як світловипромінювачів в твердотільних оптоелектронних пристроях, було важливо оцінити їхні потенціали іонізації в твердому стані ($IP^{ФЕ}$), та енергії спорідненості до електрона ($EA^{ФЕ}$). Для цього використовували метод фотоелектронної емісійної (ФЕ) спектроскопії [173]. Для зняття спектрів фотоелектронної емісії досліджуваних сполук підготовлено плівки, нанесені на скляні пластини, покриті оксидом олова, легovanого фтором (FTO). Нанесення плівок здійснювали у вакуумі при тиску 2×10^{-6} мбар за допомогою вакуумного обладнання від Kurt J. Lesker, встановленого в герметичному боксі MB EcoVar4G. Вимірювання виконували за допомогою експериментальної установки, що включає дейтерієве джерело світла глибокого UV-випромінювання ASBN-D130-СМ, монохроматор СМ110 (1/8 м) та електрометр Keithley 6517В. Згідно із співвідношенням $I \approx (h\nu - IP^{ФЕ})^2$, побудовано графічну залежність струму (I) від

енергії фотонів ($h\nu$), де I описується квадратичною моделлю, а $h\nu$ – лінійною (Рис. 2.6 б).

Значення $IP^{ФЕ}$ для твердих плівок сполук QAc2 і QPhox2 визначено за допомогою лінійної екстраполяції їх спектрів фотоелектронної емісії до перетину з горизонтальною віссю з боку низьких значень енергії зв'язку. Лінійне наближення отриманих даних показало, що значення $IP^{ФЕ}$ для сполук QAc2 і QPhox2 становлять 5,66 та 5,52 еВ відповідно (Таблиця 2.3). Ці значення виявилися незначно вищими, ніж ті, що були отримані методом циклічної вольтамперометрії, однак збереглася тенденція до зменшення $IP^{ФЕ}$ зі підвищенням електродонорної здатності феноксазинової групи. Використовуючи значення оптичної ширини забороненої зони (E_g), які були попередньо визначені зі спектрів поглинання твердих плівок сполук QAc2 і QPhox2, було також розраховано величини $EA^{ФЕ}$ за формулою: $EA^{ФЕ} = IP^{ФЕ} - E_g$. Розрахунки показали, що значення $EA^{ФЕ}$ для сполук QAc2 і QPhox2 становлять 2,9 еВ та 2,83 еВ відповідно.

2.4. Фотофізичні та кінетичні властивості новосинтезованих сполук QBr2, QAc2, QPhox2

Дослідження фотофізичних властивостей органічних сполук QBr2, QAc2 і QPhox2 у розчинах, твердих плівках та легуваних структурах проводили з метою оцінки впливу середовища на фотолюмінесценцію, квантові виходи та процеси міжмолекулярної взаємодії в основному та збудженому станах. Ці параметри є важливими для оптимізації матеріалів у застосуванні для оптоелектронних пристроїв. Тонкі тверді плівки для досліджень спектрів поглинання та фотолюмінесценції виготовляли методом нанесення крапель розчинів сполук у толуені (2 мг/мл) на попередньо очищені кварцові підкладки. Толуен використовувався як розчинник для цих досліджень через його здатність забезпечувати хорошу розчинність органічних сполук, низьку власну фотолюмінесценцію та прозорість у широкому спектральному діапазоні, а його аполярність і хімічна інертність дозволяють мінімізувати вплив середовища на властивості молекул, забезпечуючи точність спектроскопічних вимірювань.

Спектри поглинання розчинів та тонких плівок реєстрували в ближній ультрафіолетовій та видимій областях електромагнітного випромінювання за допомогою спектрометра PerkinElmer UV/vis Lambda 25. Спектрофотометр Edinburgh Instruments FLS980 і лазер PicoQuant LDH-D-C-375 застосовували для запису спектрів фотолюмінесценції розчинів і тонких плівок, а також для вимірювання часу згасання фотолюмінесценції. PLQY розчинів сполук і твердих плівок визначали за допомогою інтегруючої сфери методом порівняння інтенсивності фотолюмінесценції досліджуваних матеріалів із контрольним зразком — чистою кварцовою підкладкою або відповідним розчинником. Спектри фосфоресценції розчинів сполук у тетрагідрофурані (THF) записували при температурі 77 К із часом затримки 100 мс.

Спектри поглинання та фотолюмінесценції розчинів QBr2, QAc2 і QPhox2 і твердих плівок показано на Рис.2.7а. Сполука QBr2 акцепторного типу поглинала світло до 450 нм. Спектри поглинання QBr2 демонструють дві основні смуги поглинання з максимумами при довжинах хвиль близько 290 і 400 нм, що відповідають локально збудженим станам бензодіоксинохіноксалінового акцепторного фрагмента. Подібні спектральні особливості характерні для QAc2 і QPhox2. Феноксазинмісна сполука QPhox2 демонструє додаткову добре виражену смугу поглинання з максимумом на довжині хвилі приблизно 330 нм (Рис. 2.7а), яка, ймовірно, зумовлена LE-станами феноксазинового фрагмента. Ця смуга також свідчить про утворення стану незначного перенесення заряду від феноксазинового до сусіднього фенільного кільця, що узгоджується з літературними даними для N-фенілзаміщених феноксазинів [174]. Спектр поглинання акридинвмісної сполуки QAc2 відрізняється від спектру поглинання QBr2 наявністю плеча на довжині хвилі приблизно 320 нм, яке асоціюється з локально збудженими станами акридинового фрагмента [175]. Натомість смуга з максимумом близько 290 нм, яка присутня у спектрах всіх трьох сполук, не виявляє чутливості до полярності розчинника, що можна пояснити $\pi - \pi^*$ переходами ароматичних кілець бензодіоксинохіноксаліну, що добре узгоджується з квантово-хімічними розрахунками цих молекул.

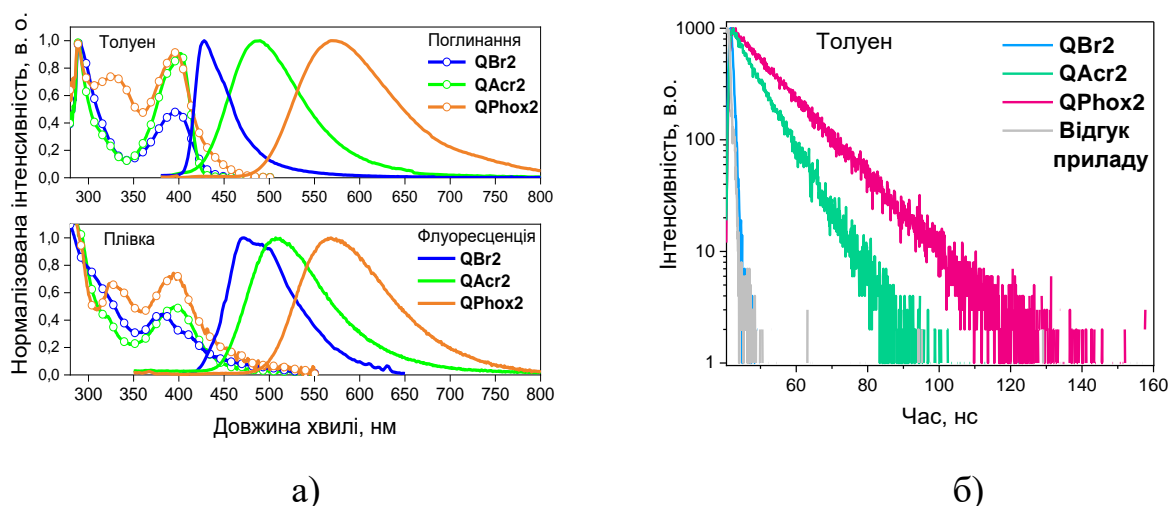
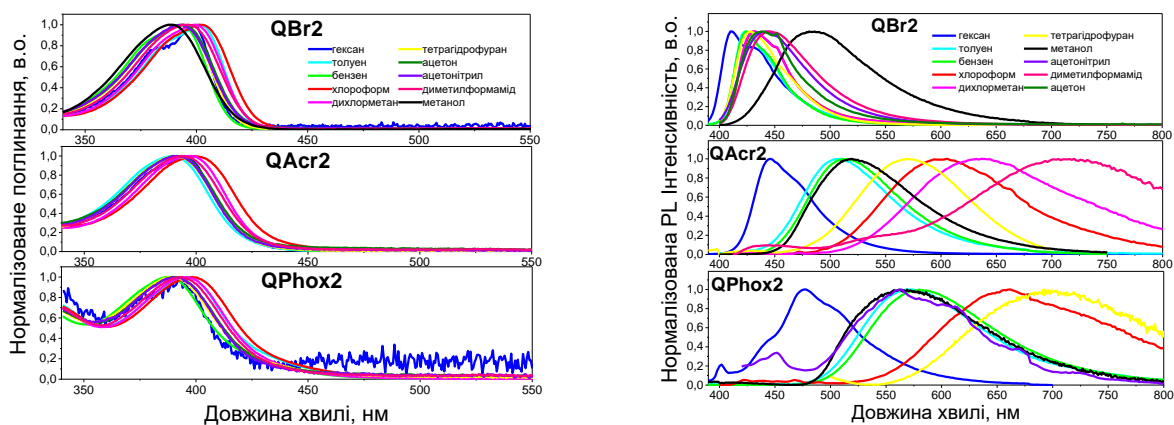


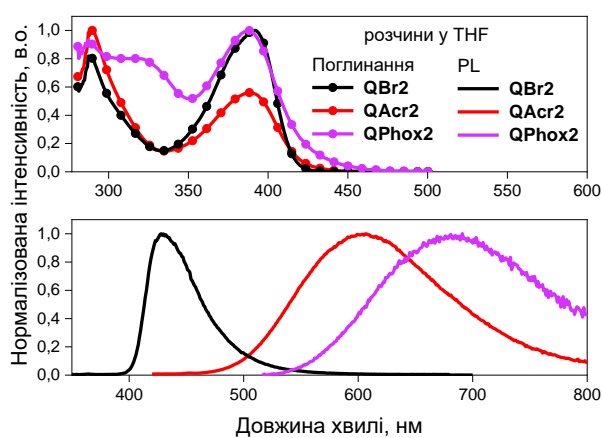
Рис. 2.7. (а) Нормалізовані спектри поглинання та фотолюмінесценції ($\lambda_{365}=350$ нм) розчинів сполук *QBr2*, *QAc2*, *QPhox2* в толуені (10^{-5} M) та їх твердих плівок. (б) Криві згасання флуоресценції деоксигенованих розчинів сполук *QBr2*, *QAc2*, *QPhox2* в толуені (10^{-5} M).

З метою дослідження сольватохромної поведінки сполук (впливу взаємодії між молекулами органічного матеріалу та розчинником на електронні та фотофізичні властивості, зокрема на зміни в абсорбційних та емісійних спектрах), було обрано десять розчинників різної полярності (ϵ) та орієнтаційної поляризованості (Δf) (здатності молекул розчинника піддаватися поляризації в присутності електричного поля, що впливає на їхню взаємодію з іншими молекулами чи іонами), зокрема: гексан ($\epsilon=1,89$; $\Delta f=0,0012$), бензен ($\epsilon=2,28$; $\Delta f=0,0003$), толуен ($\epsilon=2,38$; $\Delta f=0,0135$), хлороформ ($\epsilon=4,81$; $\Delta f=0,1483$), тетрагідрофуран ($\epsilon=7,52$; $\Delta f=0,2085$), дихлорметан ($\epsilon=8,93$; $\Delta f=0,217$), ацетон ($\epsilon=21,01$; $\Delta f=0,2755$), метанол ($\epsilon=32,6$; $\Delta f=0,309$), ацетонітрил ($\epsilon=36,64$; $\Delta f=0,3055$) та диметилформамід ($\epsilon=38,25$; $\Delta f=0,284$) [176]. Результати відповідних фотофізичних досліджень представлені на Рис. 2.8 та узагальнені в Таблиці 2.4.



а)

б)



в)

Рис. 2.8. Спектри поглинання (а) та фотолюмінесценції (б) різних розчинів сполук *QBr2*, *QAcr2*, *QPhox2*. Порівняння спектрів поглинання та фотолюмінесценції (в) розчинів сполук *QBr2*, *QAcr2*, *QPhox2* у тетрагідрофурані (THF).

Низькоенергетичні смуги в спектрах поглинання досліджуваних сполук продемонстрували незначний зсув максимумів (~10 нм) зі збільшенням полярності розчинників (Рис. 2.8а). Такі зсуви можна пояснити перекриттям близько розташованих полярно-незалежних LE-смуг та полярно-залежних СТ-смуг поглинання сполук *QAcr2* та *QPhox2*. Для оцінки ступеня взаємодії молекул з електромагнітним випромінюванням також було розраховано молярний коефіцієнт екстинкції (ϵ), який характеризує ефективність поглинання світла однією молекулою матеріалу при певній довжині хвилі, за формулою [177]:

$$\varepsilon = \frac{A \cdot V \cdot M}{m \cdot L}, \quad (2.5)$$

де A – максимальне значення інтенсивності поглинання сполуки; V - об'єм розчину у кюветі (2 мл); M - молярна маса досліджуваних сполук ($M(\text{QBr}_2) = 546,22$ г/моль; $M(\text{QAc}_2) = 802,98$ г/моль; $M(\text{QPhox}_2) = 750,81$ г/моль); m - кількість досліджуваної сполуки у об'ємі розчинника; L - ширина (відстань) кювети, через яку проходить світло (1 см). Розчини QBr_2 , QAc_2 та QPhox_2 у толуені характеризувалися молярними коефіцієнтами екстинкції (ε), які становили 88041, 84439 та 71607 моль⁻¹·см⁻¹ відповідно (Таблиця 2.4). Для розчинів у високополярному диметилформаміді значення ε зменшилися до 37133, 39289 та 22609 моль⁻¹·см⁻¹ відповідно. Примітно, що сполука QBr_2 , незважаючи на відсутність типової донорно-акцепторної архітектури, продемонструвала низькоенергетичні смуги з подібною тенденцією до QAc_2 та QPhox_2 , які мають донорно-акцепторну структуру. Низькоенергетичні смуги поглинання плівки QBr_2 також продемонстрували вібронну структуру, на відміну від розчину в толуені (Рис. 2.7а). Очевидно, така вібронна структура пов'язана з обмеженням руху фенільних кілець у твердому стані. У розчинах, де молекулярні рухи залишалися вільними, спостерігалися неструктуровані низькоенергетичні смуги (Рис. 2.8а).

Для вихідної сполуки QBr_2 не спостерігалось значного зсуву максимумів фотолюмінесценції зі зміною полярності середовища (Рис.2.8б), що свідчить про те, що її люмінесценція переважно походить з локально збуджених станів. Натомість зміна розчинників з малополярного толуену до високополярних тетрагідрофурану і диметилформаміду призвела до значного батохромного зсуву (у довгохвильову область спектра) максимумів фотолюмінесценції розчинів сполук QAc_2 і QPhox_2 . Для розчинів QAc_2 цей зсув становив 116 нм, а для розчинів QPhox_2 – 112 нм. Це вказує на те, що джерелом випромінювання QAc_2 і QPhox_2 є внутрішньомолекулярне перенесення заряду.

Таблиця 2.4. Спектроскопічні параметри розчинів сполук QBr₂, QAc₂, QPhox₂ у розчинниках різної полярності.

Сполука	Розчинник	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, нм	ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹	$\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$, нм	$\Delta\nu$, см ⁻¹
QBr₂	Толуен	392	88041	424	1980
	Ацетон	393	47962	438	2614
	Дихлорметан	400	36932	430	1744
	Тетрагідрофуран	380	120366	430	3059
	Хлороформ	401	25224	432	1789
	Ацетонітрил	392	11243	442	2885
	Диметилформамід	395	37133	444	2793
	Бензен	395	81225	425	1787
	Метанол	388	32568	481	4983
	Гексан	399	24120	410	1672
QAc₂	Толуен	390	84439	485	6147
	Ацетон	392	23936	662	10404
	Дихлорметан	397	44849	638	9514
	Тетрагідрофуран	387	106730	613	9526
	Хлороформ	400	26577	606	8498
	Ацетонітрил	390	15943	544	7258
	Диметилформамід	393	39289	720	11556
	Бензен	391	110526	515	6157
	Метанол	397	41531	519	5921
	Гексан	394	12261	446	2959
QPhox₂	Толуен	388	71607	570	8229
	Ацетон	390	22580	662	10535
	Дихлорметан	394	44644	672	10499
	Тетрагідрофуран	377	102351	693	12095
	Хлороформ	398	48331	662	10019
	Ацетонітрил	389	5905	564	7976
	Диметилформамід	393	22609	444	2922
	Бензен	391	98000	580	8334
	Метанол	399	20098	562	7269
	Гексан	392	20871	476	4502

$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ – довжини хвиль максимуму поглинання; ϵ – молярний коефіцієнт екстинкції; $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$ – довжини хвиль максимуму випромінювання; $\Delta\nu$ – зсув Стокса.

Для аналізу сольватохромних ефектів, тобто зміни спектральних характеристик молекули у залежності від полярності середовища, було побудовано графік залежності зсуву Стокса (різниці між максимумами поглинання та випромінювання) від орієнтаційної поляризованості розчинників, яку описує рівняння Ліпперта-Матаги [178] (Рис.2.9):

$$\Delta\nu = \nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \Delta f + \text{const}, \quad (2.6)$$

де $\Delta\nu$ — зсув Стокса (у cm^{-1}), ν_{abs} — максимум поглинання (у cm^{-1}), ν_{em} — максимум випромінювання (у cm^{-1}), μ_e і μ_g — дипольні моменти молекули у збудженому та основному станах, відповідно, h — стала Планка, c — швидкість світла, a — ефективний радіус молекули, Δf — функція полярності розчинника (поляризованість середовища), яка визначається як:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (2.7)$$

де ε — діелектрична проникність розчинника, а n — його показник заломлення. А також розраховані нахили пов'язані зі зміною дипольного моменту сполуки в основному (μ_g) і збудженому (μ_e) станах. Вони характеризують специфічну полярність люмінофора, яка виникає внаслідок одномолекулярної комбінації електронодонорних і електроноакцепторних фрагментів.

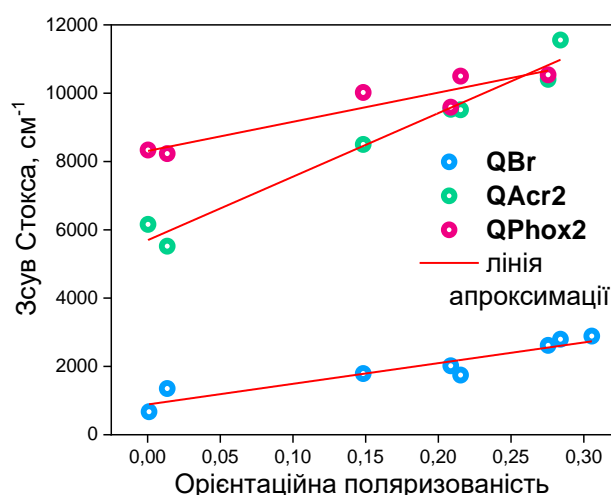


Рис. 2.9. Графіки Ліпперта-Матаги сполук QBr2, QAc2 і QPhox2.

Для сполуки QBr2 отримано лінійну залежність з нахилом 6051 cm^{-1} (1652 нм), що є характерним для сполук із переважним випромінюванням з локально збуджених станів. Акридинвісна сполука QAc2 продемонструвала найбільший нахил у залежності Ліпперта-Матаги серед досліджених зразків – 18606 cm^{-1} (537 нм), що вказує на домінуючий характер випромінювання, пов'язаний із внутрішньомолекулярним перенесенням заряду. Подібні значення є типовими для звичайних TADF-випромінювачів [179, 180]. Випромінювання сполуки QPhox2 виявилось менш чутливим до полярності розчинника і характеризувалося значно меншим нахилом — 8307 cm^{-1} (1204 нм). Це може бути обумовлено одночасним внеском локально збудженого випромінювання та випромінювання, пов'язаного з перенесенням заряду. Тенденція до зростання впливу перенесення заряду з підвищенням дипольного моменту також підтверджується значеннями квантових виходів фотолюмінесценції розчинів сполук у толуені. Для розчинів похідних хіноксаліну QBr2, QAc2 і QPhox2 в толуені встановлено наступні значення PLQY: 11,8 %, 15,3 % і 17,6 %, відповідно. Значення PLQY для чистих плівок цих сполук становили 2,8 %, 9,5 % і 13,1 % для QBr2, QAc2 і QPhox2, відповідно (Таблиця 2.5). Це свідчить про те, що на PLQY кінцевих сполук може впливати утворення агрегатів, про яке нижче описано детальніше.

Таблиця 2.5. Фотофізичні характеристики сполук QBr2, QAc2, QPhox2.

Параметр	Зразок	QBr2	QAc2	QPhox2
$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, нм	Чиста плівка	272, 382, 414	284, 322, 397	277, 323, 396
$\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$, нм	Чиста плівка	470, 497	510	569
FWHM, нм	Чиста плівка	98	101	117
E_{S1} , eV	THF 77K	3,07	2,89	2,63
E_{T1} , eV	THF 77K	2,54	2,55	2,45
ΔE_{ST} , eV	THF 77K	0,53	0,34	0,18
PLQY, %	Розчин толуену	11,8	15,3	17,6
PLQY, %	Чиста плівка	2,8	9,5	13,1

FWHM - ширина спектральної кривої, виміряна між тими точками на осі λ , які є половиною максимальної амплітуди (інтенсивності).

PL спектри чистих плівок QAc₂ і QPhox₂ характеризувалися безструктурністю, що свідчить про відсутність помітного впливу локально збудженого випромінювання. Такий характер спектрів вказує на те, що випромінювання цих сполук зумовлене переважно внутрішньомолекулярним перенесенням заряду, яке спричиняє утворення розмитих і широких спектральних смуг. Максимуми інтенсивності фотолюмінесценції для плівок QAc₂ і QPhox₂ були зафіксовані при 510 нм і 569 нм відповідно (Рис. 2.7а). Для плівки QBr₂ знято спектр фотолюмінесценції з максимумами при 470 і 497 нм. Інтенсивність PL плівки вихідної сполуки QBr₂ не змінювалася навіть у вакуумі. Тоді як, інтенсивності PL плівок сполук QAc₂ і QPhox₂ дещо зросли після видалення кисню із середовища, що свідчить про залучення триплетних збуджених станів у процесі випромінювання (Рис. 2.10а). Для аналізу кінетики розпаду фотолюмінесценції криві згасання PL плівок усіх досліджуваних сполук були адекватно апроксимовані в наносекундному часовому діапазоні за допомогою експоненціальної математичної моделі. Видалення кисню із середовища не призводило до появи додаткових тривалих часових компонент на кривих згасання, що свідчить про відсутність помітного впливу триплетних станів (Рис. 2.10б). Отримані результати дають змогу зробити висновок, що вплив триплетних екситонів на випромінювання чистих плівок QAc₂, QPhox₂ і QBr₂ є надто незначним, щоб припускати наявність термічно активованої затриманої флуоресценції.

Для визначення впливу триплетних збуджених станів на інтенсивність люмінесценції розчинів досліджуваних сполук було знято спектри фотолюмінесценції повітряно-врівноважених, насичених киснем і деоксигенованих розчинів у толуені (Рис. 2.11). Спектри PL розчинів сполук QBr₂, QAc₂ і QPhox₂ у толуені в умовах повітряного середовища характеризувалися максимумами інтенсивності при 425, 485 і 570 нм, відповідно (Таблиця 2.4). З метою графічного представлення динаміки згасання фотолюмінесцентного випромінювання з часом після припинення збудження світлом було отримано криві згасання PL досліджуваних сполук. Виявлено, що часи життя PL розчинів у

толуені збільшувалися зі зміною молекулярної структури від QBr2 і QAc2 до QPhox2 (Рис. 2.7б).

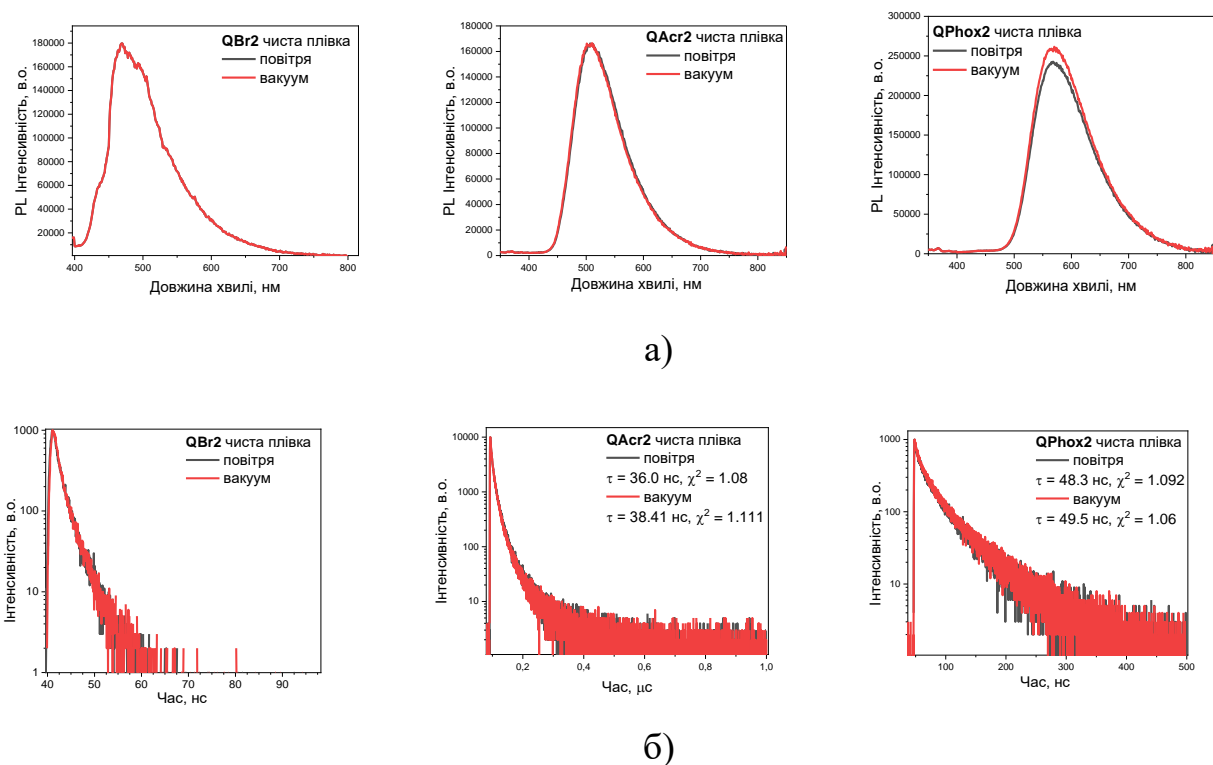


Рис. 2.10. Спектри фотолюмінесценції (а) і криві згасання фотолюмінесценції (б) чистих плівок сполук QBr2, QAc2, QPhox2, записані на повітрі та у вакуумі.

Подібна тенденція спостерігалася для чутливості люмінесценції сполук QBr2, QAc2 і QPhox2 до кисню. Співвідношення інтенсивностей флуоресценції для деоксигенованих та насичених киснем розчинів сполук QBr2, QAc2 і QPhox2 у толуені становили 1,1; 2,1 і 2,7 відповідно (Рис. 2.11а). Це можна пояснити різною ефективністю процесів ISC. Відомо, що молекулярний кисень, який перебуває в основному триплетному стані, гасить емісійні триплетні стани люмінофорів шляхом перехоплення енергії триплетів [181]. Найбільший приріст інтенсивності люмінесценції спостерігався для розчину сполуки QPhox2: час життя флуоресценції її розчину у толуені збільшився з 9,87 до 12,53 нс при обмеженні впливу кисню, що зменшило швидкість релаксації триплетних станів молекули (Рис. 2.11б). Інтенсивність PL бромвмісної сполуки QBr2 в розчині толуену практично не залежала від концентрації кисню. Таким чином, залучення

триплетних збуджених станів до випромінювального процесу може свідчити про наявність RTP і TADF, які виникають через процеси ISC або RISC, відповідно.

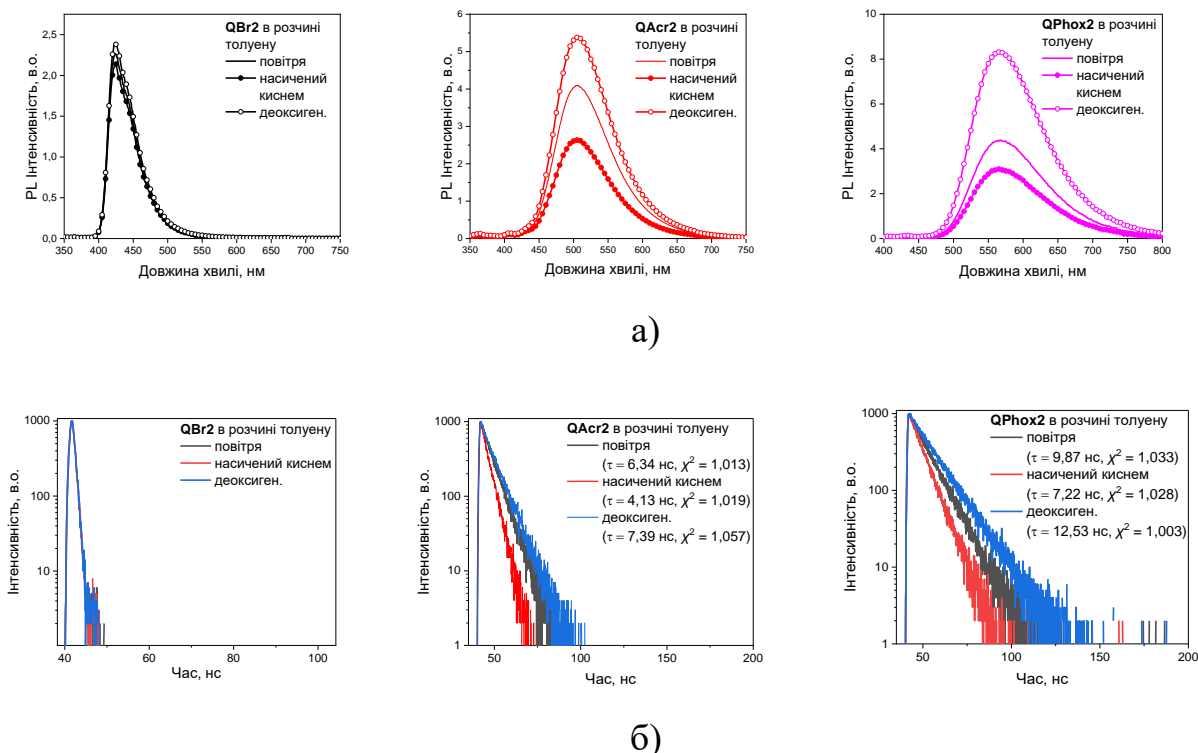


Рис. 2.11. PL спектри (а) та криві згасання фотолюмінесценції (б) на повітрі, деоксигенованих і насичених киснем розчинів сполук *QBr2*, *QAcr2*, *QPhox2* в толуені (10^{-5} M).

Відомо, що енергетичне розщеплення між синглетним і триплетним станами (ΔE_{ST}) дозволяє передбачити можливість RISC ($\Delta E_{ST} < 0,2$ eV). Для оцінки енергетичного розщеплення між першим синглетним (S_1) і першим триплетним (T_1) збудженими станами та ймовірності збирання триплетів через RISC, було вивчено фотофізичні властивості заморожених розчинів сполук у тетрагідрофурані при 77 K (Рис. 2.12). Енергії станів S_1 і T_1 визначено зі спектрів флуоресценції та фосфоресценції, відповідно, використовуючи фундаментальну залежність між енергією фотона та його частотою ν [182]:

$$E = h\nu, \quad (2.8)$$

де E — енергія фотона (eV), h — стала Планка ($6,626 \times 10^{-34}$ Дж·с), ν — частота світла (Гц). Залежність між частотою ν і довжиною хвилі λ описується співвідношенням:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (2.9)$$

де c — швидкість світла у вакуумі ($3,00 \times 10^8$ м/с), λ — довжина хвилі випромінювання (м). Підставивши рівняння (2.9) у рівняння (2.8), отримали формули для визначення величин енергій перших синглетного (E_{S_1}) і триплетного (E_{T_1}) рівнів:

$$E_{S_1} = \frac{hc}{\lambda_{S_1}} \quad \text{і} \quad E_{T_1} = \frac{hc}{\lambda_{T_1}}, \quad (2.10)$$

де λ_{S_1} — довжина хвилі максимуму флуоресцентного випромінювання, яка відповідає переходу $S_1 \rightarrow S_0$; λ_{T_1} — довжина хвилі максимуму фосфоресцентного випромінювання, яка відповідає переходу $T_1 \rightarrow S_0$.

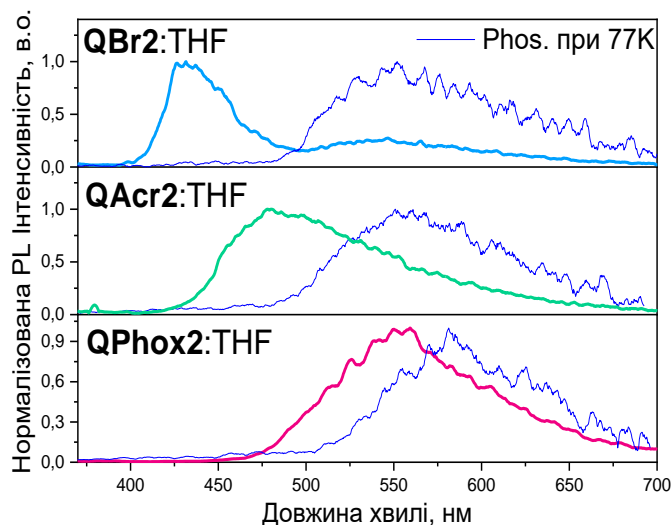


Рис. 2.12. Спектри флуоресценції і фосфоресценції (Phos.) заморожених розчинів QBr2, QAc2, QPhox2 в тетрагідрофурані (THF), зняті при 77K.

Для сполуки QBr2 значення ΔE_{ST} становило 0,53 eV. Таке значення є занадто великим для ефективної синглетно-триплетної конверсії, що підтверджує флуоресцентну природу випромінювання з максимумом при 436 нм, а також наявність RTP-компонента з максимумом при 553 нм (Рис. 2.12). Натомість обидві

донорно-акцепторні сполуки QAc2 і QPhox2 продемонстрували досить низькі значення ΔE_{ST} : 0,34 і 0,18 eV відповідно, що вказує на потенційну здатність до зворотного міжсистемного переходу (Таблиця 2.5). Варто відзначити, що максимуми інтенсивності PL заморожених розчинів сполук QAc2 і QPhox2 у THF при 77 K були значно зміщені (приблизно на 120 нм) у бік синього спектрального діапазону, порівняно зі спектрами, які знімали при кімнатній температурі. Такий зсув можна пояснити відсутністю релаксації структури молекул розчинника в замороженому середовищі. Як відомо [183], при кімнатній температурі молекули розчинника змінюють свою структуру у відповідь на дипольні електростатичні взаємодії, спричинені збудженими станами люмінофорів, що призводить до стабілізації збудженого стану люмінофорів. При миттєвому заморожуванні розчину, молекули розчинника не встигають змінювати свою структуру, що призводить до меншої стабілізації збудженого стану розчиненої сполуки.

Порівняльний аналіз фотолюмінісцентних властивостей сполук QBr2, QAc2 і QPhox2 у твердій фазі і в рідкому розчині

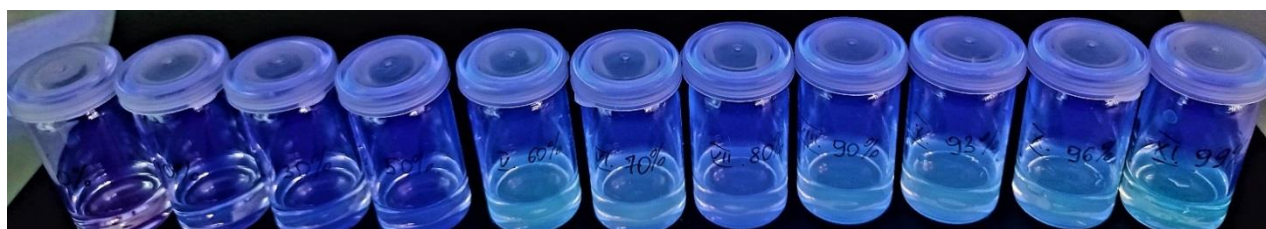
Порівняльний аналіз квантової ефективності фотолюмінесценції досліджуваних сполук в твердому стані та у вигляді колоїдного розчину проводився з метою виявлення та теоретичного обґрунтування ефекту підсилення фотолюмінесценції в твердому стані. Для цього досліджували залежність інтенсивності фотолюмінесцентного випромінювання низько дисперсних новосинтезованих порошків, розчинених у розчині (THF : H₂O), при різних об'ємних співвідношеннях компонентів (тетрагідрофурану і води) (Рис. 2.13).

Оскільки багато органічних сполук мають обмежену розчинність у воді, використання змішаних розчинників дає змогу контролювати ступінь агрегації молекул, що, своєю чергою, впливає на їхні фотофізичні характеристики. Досліджувані сполуки попередньо розчиняли у THF, після чого до системи поступово додавали воду, змінюючи об'ємне співвідношення THF : H₂O від 100:0 до 1:99. Таке поступове введення води спричиняло агрегацію молекул у розчині, що може супроводжуватися зміною квантового виходу фотолюмінесценції та

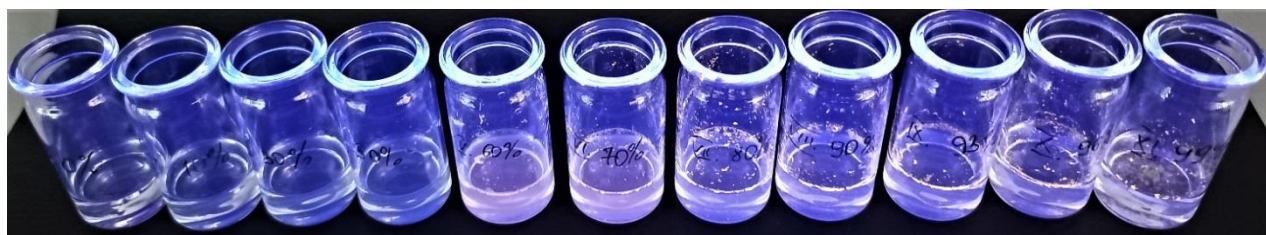
спектрального положення максимуму випромінювання. Отримані результати дозволяють оцінити вплив агрегації на ефективність люмінесценції та з'ясувати, чи демонструють досліджувані сполуки ефект агрегаційно-індукованої емісії (AIE) або, навпаки, ефект гасіння люмінесценції в агрегованому стані. На Рис. 2.14 представлено спектральні залежності інтенсивності фотолюмінесцентного випромінювання новосинтезованих сполук у розчинах з різними об'ємними співвідношеннями THF : H₂O. Також наведено залежність інтенсивності флуоресценції та довжини хвилі випромінювання від фракції води (f_w) для сполук QBr2, QAc2 і QPhox2.



а)



б)



в)

Рис. 2.13. Зображення розчинів сполук QBr2 (а), QAc2 (б) і QPhox2 (в) у сумішах THF/вода з різними водними фракціями (f_w) під дією UV-випромінювання.

У випадку бромвмісної сполуки QBr2 додавання 10% водної фракції (f_w) призвело до зниження інтенсивності PL порівняно з чистим її розчином у THF (Рис. 2.14а). Максимуми фотолюмінесценції батохромно (у бік більших довжин

хвиль) змістилися з 430 до 449 нм через підвищення полярності, спричинене додаванням води (Рис. 2.14 г, Таблиця 2.6). Подальше збільшення f_w до 30 % призвело до незначного підвищення інтенсивності фотолюмінесценції, однак за $f_w = 50 %$, інтенсивність випромінювання різко зменшилася. Зниження інтенсивності PL спостерігалось до досягнення $f_w = 99 %$, що вказує на гасіння випромінювання сполуки QBr2 у твердому або агрегованому стані, спричинене агрегацією молекул. Це спостереження повністю корелює з вищим PLQY для розбавленого розчину QBr2 порівняно з його твердою плівкою.

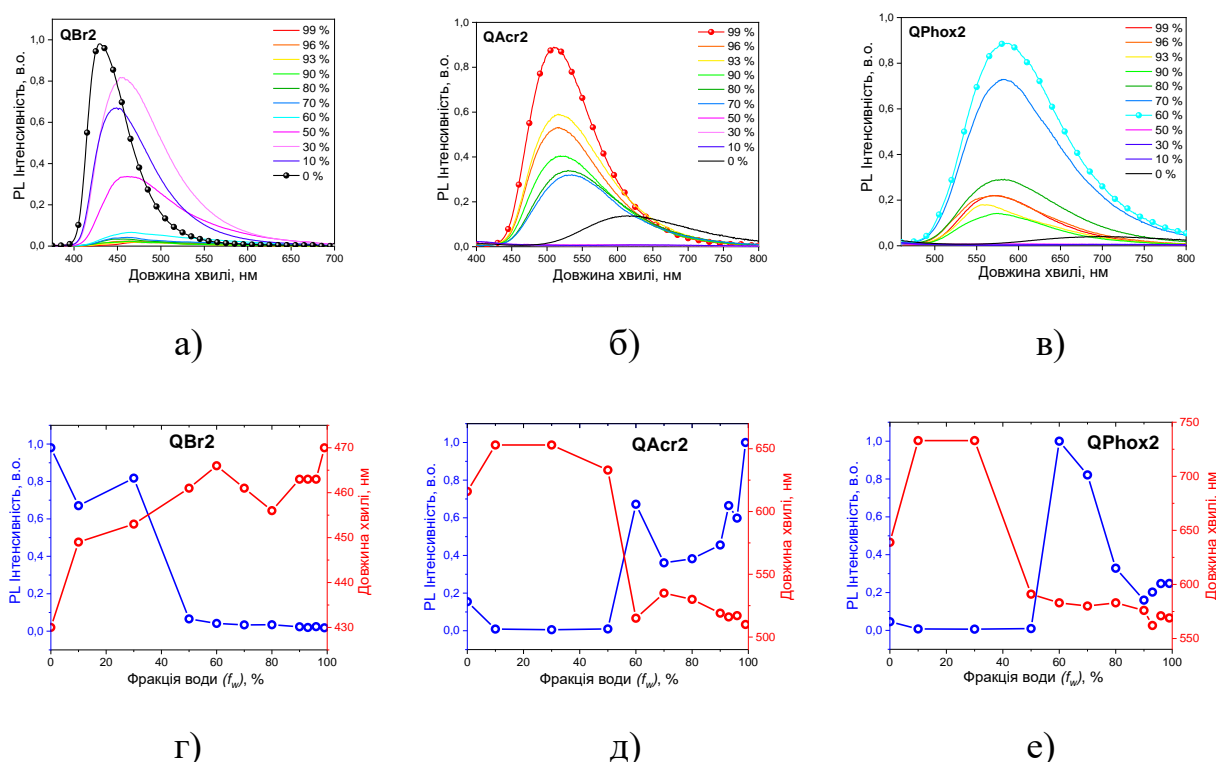


Рис. 2.14. Спектри фотолюмінесценції сполук QBr2 (а), QAc2 (б) і QPhox2 (в) у розчинах THF/вода з різними фракціями води (f_w). Залежність інтенсивності флуоресценції і довжини хвилі випромінювання від f_w для сполук QBr2 (г), QAc2 (д) і QPhox2 (е) у розчинах THF/вода.

Дані рентгенівської дифракції [184] підтверджують, що у твердому стані молекули сполуки QBr2 схильні до π - π взаємодій, які ефективно блокують механізм випромінювальної релаксації (зменшення енергії з випромінюванням фотона). Розчини сполук QAc2 і QPhox2 у THF продемонстрували слабе випромінювання, однак додавання води значно підвищило інтенсивність PL. Для

QAc2 (Рис. 2.14б,в) різке зростання інтенсивності PL було зафіксовано при $f_w = 60\%$, після чого спостерігалось зниження інтенсивності випромінювання при збільшенні водної фракції до $f_w = 70\%$. Подальше підвищення f_w до 99% призвело до поступового зростання інтенсивності PL, яка досягла максимуму при цьому відсотковому співвідношенні THF/вода (Рис. 2.14 д,е). Всі дані про максимуми випромінювання (λ_{PL}^{max}) сполук QBr2, QAc2 і QPhox2 залежно від водної фракції наведені у Таблиці 2.6.

Таблиця 2.6. Відомості про спектри PL сполук QBr2, QAc2, QPhox2 у розчинах THF:вода.

Водна фракція (f_w), %	λ_{PL}^{max} , нм		
	QBr2	QAc2	QPhox2
0	430	616	693
10	449	653	733
30	453	653	733
50	461	622	591
60	466	515	583
70	461	535	580
80	456	530	583
90	463	519	576
93	463	516	562
96	463	517	571
99	470	616	569

Дисперсії сполуки QPhox2 показали подібну поведінку до QAc2 при низьких водних фракціях. Різке збільшення інтенсивності фотолюмінесценції було зафіксовано при $f_w = 60\%$, але після цього інтенсивність випромінювання поступово зменшувалася. Це можна пояснити утворенням великих агрегатів, схильних до осадження. Молекули сполук QAc2 і QPhox2 мають пропелероподібну геометрію, тоді як QBr2 характеризується стержнеподібною формою. Пропелероподібна форма перешкоджає π - π взаємодіям, обмежуючи внутрішньомолекулярне обертання, що призводить до вищого квантового виходу фотолюмінесценції PLQY для твердих плівок сполук QAc2 і QPhox2 порівняно з їхніми розчинами.

Квантово-хімічні розрахунки молекул QBr2, QAc2 та QPhox2

Квантово-хімічні розрахунки були виконані для прогнозування електронних властивостей і молекулярної геометрії новосинтезованих сполук, що дозволило глибше зрозуміти їх фотофізичну поведінку та оптимізувати структури для подальших експериментальних досліджень. Оптимізація молекулярних структур в основному стані (S_0) була проведена на основі теорії функціоналу густини (DFT) з використанням функціоналу B3LYP та базисного набору 6-31G(d) у середовищі толуену та бензену. Перші збуджені синглетний (S_1) і триплетний (T_1) стани оптимізовані за допомогою CAM-B3LYP з базисним набором 6-31G(d), застосовуючи метод TD-DFT із наближенням Тамма-Данкова (TDA), що розширює можливості традиційної DFT для вивчення збуджених станів молекул [185]. Для визначення довжин хвиль флуоресценції (λ_{flu}) і фосфоресценції (λ_{phos}) використовувався функціонал LC- ω PBE з базисним набором 6-31G(d) у рамках формалізму TDA. Усі розрахунки були виконані із застосуванням програмного забезпечення Gaussian 16 [186] у таких розчинниках, як толуен і бензен.

На Рис. 2.15 представлені оптимізовані геометрії молекул QBr2, QAc2 та QPhox2 в станах S_0 , S_1 і T_1 у розчині толуену. Одним із ключових параметрів, що впливають на ефективність OLED на основі TADF, є кут кручення між донорними (D) та акцепторними (A) фрагментами молекул. Цей показник визначає осциляційну силу переходу, спін-орбітальну взаємодію та енергетичну щілину між синглетним і триплетним (ΔE_{ST}) станами [187–189], що, своєю чергою, впливає на константи швидкості міжсистемного переходу (ISC) і зворотного міжсистемного переходу (RISC) [190, 191]. Для геометрій станів S_1 і T_1 , кути кручення між акцепторним і двома однаковими донорними фрагментами $D(N1C1—C2C3)$ і $D(N2C4—C5C6)$, суттєво відрізняються від геометрії основного синглетного стану (S_0) для трьох молекул зі значними відхиленнями в розчинах толуену. (Рис. 2.15). У стані S_0 обидва дієдральні кути D—A є однаковими для молекул QBr2, QAc2 та QPhox2 завдяки їх симетричній структурі. Проте у збуджених станах S_1 і T_1 симетрія молекул порушується через локалізацію електронної густини відповідного збудженого стану на певній ділянці D—A молекули (єдиним

винятком є стан S_1 молекули QBr2, яка зберігає симетричну структуру, подібну до стану S_0). Ці структурні зміни значно впливають на такі енергетичні характеристики, як енергія реорганізації та величина ΔE_{ST} .

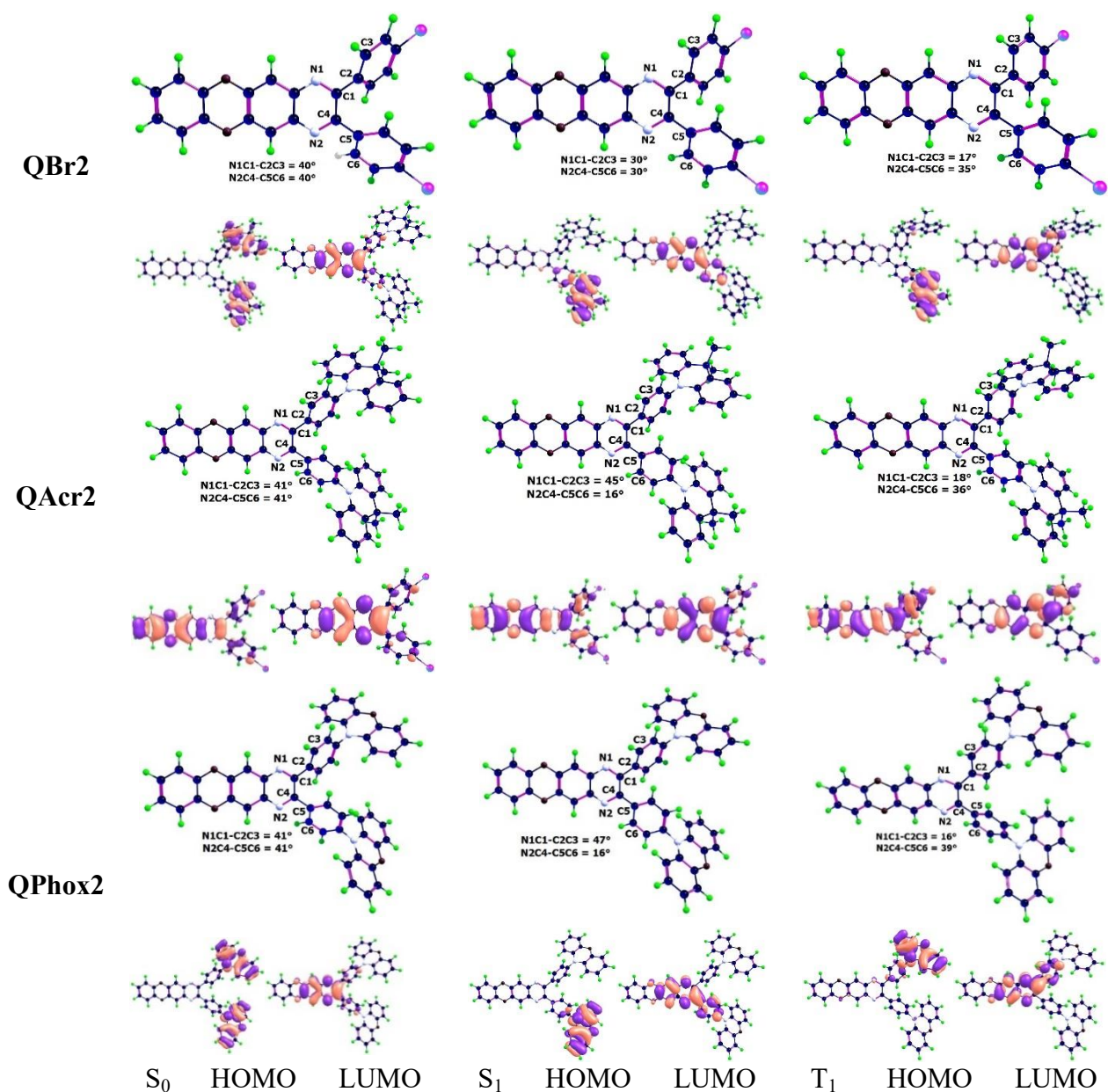


Рис. 2.15. Оптимізовані геометрії станів S_0 , S_1 і T_1 молекул QBr2, QAc2 та QPhox2, а також їх граничні молекулярні орбіталі (HOMO та LUMO), розраховані методом LC- ω PBE/6-31G(d) у розчині толуену.

Значення осциляційної сили (f) переходу $S_0 \leftarrow S_1$, обчислені для молекул QBr2, QAc2 та QPhox2, свідчать про їх сильну флуоресцентну природу при

оптимізованій молекулярній геометрії для стану S_1 (Таблиця 2.7). Для розрахунків було використано метод LC- ω PBE/6-31G(d) з оптимально налаштованим значенням параметра розділення діапазону (ω). Взаємодія молекул QPhox2, QAc2 та QBr2 із розчинником описувалася моделлю РСМ [192], що враховує поляризаційні ефекти розчинника навколо молекул, які впливають на їх спектроскопічні характеристики.

Результати аналізу крайніх молекулярних орбіталей (НОМО та LUMO) дозволяють пояснити високі значення осциляційної сили для переходу $S_0 \leftarrow S_1$ завдяки ненульовим коефіцієнтам розподілу електронної густини на центральному бензольному зв'язку між донорними (D) та акцепторними (A) фрагментами молекул (Рис. 2.15). Люмінесцентні властивості трьох молекул були розраховані методом TDA-DFT. У Таблиці 2.7 наведено довжини хвиль флуоресценції (λ_{flu}), фосфоресценції (λ_{phos}) та адіабатичні синглетно-триплетні енергетичні щілини (ΔE_{ST}), обчислені за допомогою функціоналу LC- ω PBE. Розраховані значення λ_{flu} для розчинів у толуені та бензені з використанням моделі РСМ, яка дозволяє враховувати ефекти поляризації, які виникають у розчиннику навколо молекули, добре узгоджуються з експериментальними результатами (λ_{exp}). Великі значення ΔE_{ST} , оцінені для сполук QBr2 і QAc2 (Таблиця 2.7), свідчать про те, що ці сполуки не мають властивостей TADF, тоді як QPhox2 демонструє значно меншу величину ΔE_{ST} , що дозволяє реалізувати ефект TADF, як це було підтверджено експериментально.

Швидкості ISC (k_{ISC}) і RISC (k_{RISC}) були оцінені за допомогою виразу напівкласичної теорії Маркуса, яка дозволяє прогнозувати швидкість переносу електронів у молекулах:

$$k_{(R)ISC} = \frac{2\pi}{\hbar} (S_1 | \hat{H}_{S_0} | T_1)^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi k_b T \lambda} \exp\left[-\frac{(\Delta E_{ST} + \lambda)^2}{4\pi k_b T \lambda}\right]} \quad (2.11)$$

де \hbar – зведена стала Планка; \hat{H}_{S_0} - електронна взаємодія між донорним (D) і акцепторним (A) фрагментами молекули (так званий інтеграл переносу заряду); k_b — стала Больцмана, T — абсолютна температура, (298 K), ΔE_{ST} — адіабатична різниця енергії збудження, λ — енергія реорганізації (включає

внутрішньомолекулярні коливання та взаємодію з розчинником), індукована S_1-T_1 ISC або T_1-S_1 RICS. $\Delta E_{ST} < 0$ для швидкості k_{ISC} і $\Delta E_{ST} > 0$ для k_{RISC} .

Таблиця 2.7. Спектроскопічні характеристики сполук QPhox2, QAc2 та QBr2, обчислені методом LC- ω PBE/6-31G(d) з оптимально налаштованим значенням параметра розділення діапазону (ω) та моделі PCM для розчинників, у порівнянні з експериментальними даними.

Молекула	ω , Бор ⁻¹	λ_{exp} , нм, Сполука + Плівка Zeonex	λ_{exp} , нм	Середовище	λ_{flu} , нм (f) *	λ_{phos} , нм	ΔE_{ST} , eV
		Вакуум					
QPhox2	0,175	485	570	Толуен	483 (0,189)	635	0,38
			580	Бензен	484 (0,173)	635	0,20
QBr2	0,185	436	424	Толуен	388 (0,798)	624	0,57
			425	Бензен	388 (0,799)	507	0,67
QAc2	0,17	460	485	Толуен	438 (0,579)	626	0,62
			515	Бензен	439 (0,567)	626	0,62

*Значення осциляційної сили (f) наведені в дужках поряд із відповідними довжинами хвиль максимумів інтенсивності PL.

Аналогічно, відповідні енергії реорганізації були розраховані для обчислення k_{ISC} (λ_T) і k_{RISC} (λ_S) за формулами [193]:

$$\lambda_T = E(T_1)^{S_1 \text{ геом.}} - E(T_1)^{T_1 \text{ геом.}} \quad (2.12)$$

$$\lambda_S = E(S_1)^{T_1 \text{ геом.}} - E(S_1)^{S_1 \text{ геом.}} \quad (2.13)$$

Обчислені значення швидкостей ISC (k_{ISC}) і RISC (k_{RISC}) для розчинів у бензені, на основі розрахованих величин матричних елементів спіно-орбітального зв'язку (MECO3), значеннях енергій λ_S і λ_T , а також розривах ΔE_{ST} зведені у Таблиці 2.8.

Таблиця 2.8. Теоретичні фотофізичні характеристики сполук QPhox2, QAc2 і QBr2 в бензені.

Молекула	$\langle S_1 \hat{H}_{S0} T_1 \rangle$, см ⁻¹ (S ₁ геом.)	$\langle S_1 \hat{H}_{S0} T_1 \rangle$, см ⁻¹ (T ₁ геом.)	λ_S , еВ	λ_T , еВ	k_{flu} , с ⁻¹	k_{phos} , с ⁻¹	k_{ISC} , с ⁻¹	k_{RISC} , с ⁻¹
QPhox2	0,21	0,56	0,227	0,197	$1,85 \times 10^7$	1,87	$2,56 \times 10^7$	$2,28 \times 10^4$
QBr2	0,63	0,73	0,022	0,006	$3,32 \times 10^8$	10,65	≈0	$4,70 \times 10^{-88}$
QAc2	0,51	0,84	0,231	0,104	$7,45 \times 10^7$	0,402	$9,68 \times 10^1$	$7,02 \times 10^{-06}$

Константи швидкості флуоресценції (k_{flu}) та фосфоресценції (k_{phos}) для молекули QPhox2 становлять $1,85 \times 10^7$ та $1,87$ с⁻¹, відповідно. Для QAc2 ці значення дорівнюють $7,45 \times 10^7$ і $0,402$ с⁻¹, відповідно. Невеликі значення k_{phos} вказують на слабку і затриману фосфоресценцію для всіх трьох сполук у разі пригнічення безвипромінювального стану T₁. Прогнозовані швидкості ISC (k_{ISC}) і RISC (k_{RISC}) для QPhox2 становлять $2,56 \times 10^7$ і $2,28 \times 10^4$, відповідно (Таблиця 2.8). Це означає, що розрахункова швидкість k_{ISC} є порівняною зі швидкістю флуоресценції k_{flu} для QPhox2, що робить ISC конкурентоспроможним щодо процесу миттєвої флуоресценції.

Ключовим кроком для прояву TADF є швидкість RISC, і співвідношення k_{ISC} до k_{RISC} значною мірою визначає ефективність TADF для QPhox2. Отримані значення демонструють повільний ефект TADF з експериментально вимірним часом згасання PL ($\tau_{exp} = 2,8$ мс). Швидкість фосфоресценції QPhox2 є низькою і не може конкурувати з швидкістю флуоресценції при кімнатній температурі. Оскільки обчислені значення k_{RISC} є надзвичайно низькими для QAc2 ($7,02 \times 10^{-6}$ с⁻¹) і QBr2 ($4,70 \times 10^{-88}$ с⁻¹), то можна зробити висновок, що для цих сполук не є характерний механізм TADF. Невелике значення k_{ISC} , розраховане для QAc2, вказує на повільний ISC, який, можливо, сприяє ефективній миттєвій флуоресценції ($k_{flu} = 7,45 \times 10^7$ с⁻¹, Таблиця 2.8). Ці висновки узгоджуються з експериментальними даними. Для сполук QBr2 та QAc2 спостерігалася затримана фосфоресценція, тоді як для QPhox2 виявлено червоний зсув та надзвичайно повільний TADF ($\tau_{exp} = 56$ мс). Це, ймовірно, обумовлено структурними деформаціями окремих молекул у твердому стані, зокрема

збільшенням дієдральних кутів $D(N1C1-C2C3)$ та $D(N2C4-C5C6)$ у матриці Zeonex.

Дослідження явища затриманої флуоресценції молекулярних сполук QBr2, QAc2 і QPhox2 у матрицях Zeonex та mCBP

Метою цього дослідження було встановлення механізму фотолюмінесценції в молекулярних сполуках QBr2, QAc2 і QPhox2, зумовленого внутрішньомолекулярним перенесенням заряду, а також оцінка перспективності впровадження системи «гість – господар» в технології OLED. У цій системі емітерні матеріали QBr2, QAc2 і QPhox2 слугували гостьовою компонентною, тоді як матрицею («господарем») - полімер Zeonex або низькомолекулярний напівпровідник 3,3'-ди(9H-карбазол-9-іл)-1,1'-біфеніл (mCBP). Жорстка та тверда матриця Zeonex — це прозорий аморфний полімер, який належить до циклоолефінових полімерів (COP), що характеризується низьким рівнем поглинання у видимій та ближній інфрачервоній областях спектра, високою оптичною прозорістю, хімічною стійкістю та термічною стабільністю [194]. Завдяки цим властивостям Zeonex широко використовується для дослідження фотофізичних властивостей органічних матеріалів. Передбачалося, що імплантація невеликої кількості QBr2, QAc2 і QPhox2 в Zeonex може забезпечити достатнє просторове обмеження коливального руху емітерних молекул та міжмолекулярних взаємодій, що, своєю чергою, сприятиме залученню триплетного збудженого стану до процесу випромінюючої рекомбінації [195]. Усунення утворення ексимерів та ексиплексів також сприяє появі явища фосфоресценції при кімнатній температурі (RTP), яка зазвичай є спін-забороненим процесом для π -спряжених органічних напівпровідників. Загалом, високотемпературна фосфоресценція (при кімнатній температурі) можлива за умови зниження амплітуди молекулярних коливань емітерного матеріалу у жорсткій матриці та відсутності в ній атмосферного кисню.

Як видно з Рис. 2.16, імплантовані сполуки QBr2, QAc2 і QPhox2 в Zeonex демонструють спектри фотолюмінесценції з максимумами 436, 460 і 485 нм

відповідно. Характерною особливістю PL спектрів сумішей на основі QBr2 і QAc2 в Zeonex є їхня практична нечутливість до впливу кисню, за винятком появи у вакуумі в PL спектрах QBr2:Zeonex додаткової довгохвильової смуги з максимумами в околі 553 нм та слабовираженої довгохвильової смуги.

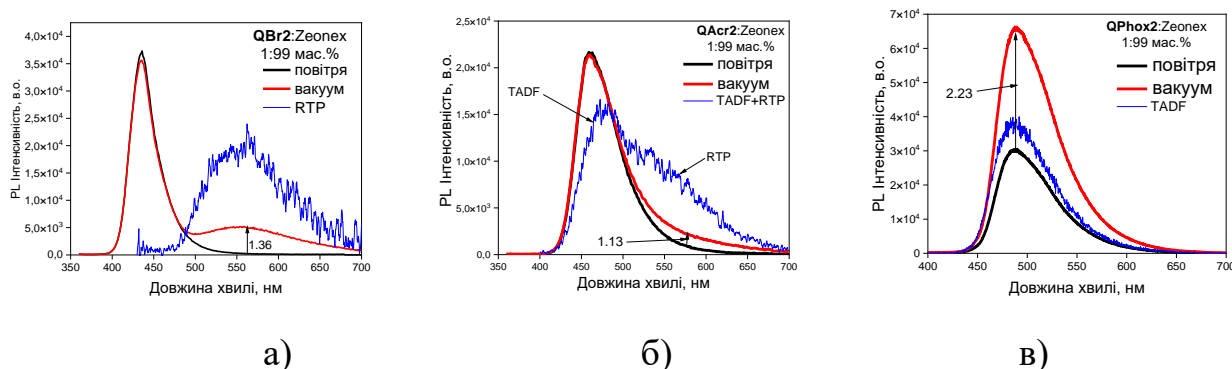


Рис. 2.16. Спектри флуоресценції молекулярних сумішей QBr2 (а), QAc2 (б), QPhox2 (в) у Zeonex (1 мас.%), знятих на повітрі та у вакуумі. Сині криві – спектри фосфоресценції, реєстрували при 77 К із затримкою 1 мс після вимкнення джерела збудження.

Зовсім інший відгук в PL-спектрі на кисневу дегазацію демонструє акридинвісна сполука QAc2, легована в матрицю Zeonex (Рис. 2.16 б). У цьому випадку спостерігається кисневе гасіння інтенсивності фотолюмінесценції без появи жодних додаткових смуг випромінювання в усьому спектральному діапазоні PL.

Для з'ясування природи механізмів фотолюмінесценції в дослідних сумішах було проаналізовано спектри фосфоресценції, зареєстрованих з мікросекундною затримкою після опромінення при температурі рідкого азоту (Рис. 2.16), а також проведено аналіз кінетики згасання фотолюмінесценції (Рис. 2.17, Таблиця 2.9).

Відповідні часи згасання фотолюмінесценції сполук QBr2, QAc2 і QPhox2 в матриці Zeonex перебували в наносекундному діапазоні, що є характерним для флуоресценції (Рис. 2.17, Таблиця 2.9). Проте після дегазації кисню із сумішей спостерігалися зміни форми PL-спектрів і збільшення часу згасання

випромінювання, що свідчить про вплив хімічної структури кожної сполуки на механізм залучення триплетних збуджених станів в процес випромінювання.

Так, вимірювання з часовим розділенням дозволили виділити спектр RTP для суміші QBr2 : Zeonex, (Рис. 2.16а), а після дегазації кисню додаткова смуга випромінювання з максимумом при 553 нм характеризується затриманою випромінювальною релаксацією $\tau = 6,1$ мс. Отже, можна стверджувати, що довгохвильова ділянка в PL - спектрі (Рис. 2.16а) відповідає RTP. Отримані результати узгоджуються з теоретичними розрахунками, оскільки наявність важких атомів броду у молекулі QBr2 сприяє інтенсифікації спіно-орбітальної взаємодії, що, у свою чергу, стимулює випромінювальний перехід з триплетного стану (T_1) у основний синглетний стан (S_0).

Таблиця 2.9. Дані кривих згасання PL сполук QBr2, QAc2 і QPhox2, легованих у матрицю Zeonex (1% мас.), знятих на повітрі та у вакуумі.

Сполука	Зразок	λ_{PL}^{max} , нм	PLQY, %	τ_1/τ_2 , нс/мс	χ^2
QBr2	Повітря	436	9	0,64 нс	1,241
	Вакуум	436; 553	12	6,1 мс ^{RTP}	1,132
QAc2	Повітря	460	30	5,2 нс	1,094
	Вакуум	460; 550	34	56 мс ^{TADF} , 7 мс ^{RTP}	1,024; 1,184
QPhox2	Повітря	485	27	8,6 нс	1,207
	Вакуум	485	60	2,8 мс ^{TADF}	1,180

λ_{PL}^{max} - довжини хвиль максимуму випромінювання; PLQY – квантовий вихід фотолюмінесценції; τ_1 – час життя швидкої компоненти розпаду фотолюмінесценції (на повітрі); τ_2 - час життя повільної компоненти розпаду фотолюмінесценції (у вакуумі); χ^2 – параметр, що використовується для оцінки якості апроксимації експериментальних даних під час аналізу кривих згасання фотолюмінесценції та їхньої відповідності теоретичній моделі.

Форма фосфоресцентного спектра для суміші QAr2:Zeonex (Рис. 2.16б) відрізняється від її спектра флуоресценції, записаного як в кисневій атмосфері, так і в деоксигенованому зразку. Практично повне співпадіння високоенергетичних піків в PL-спектрі та фосфоресцентному спектрі в околі 460 нм (Рис. 2.16 б), а також затримані часи згасання PL у безоксигеновмісній суміші, записаних при 460 нм (Таблиця 2.9) вказують на наявність механізму TADF. Розширений у червону область (відносно PL) спектр флуоресценції та

затримані часи згасання (7 мс) флуоресценції плівки QAc2: Zeonex, записані при 550 нм (Рис. 2.17), дозволяють ідентифікувати цей процес як RTP.

Таким чином, можна зробити висновок, що для сполуки QAc2 в матриці Zeonex характерний двоканальний механізм випромінювання: TADF та RTP. Проте обидва механізми є відносно слабо вираженими порівняно з швидкою флуоресценцією.

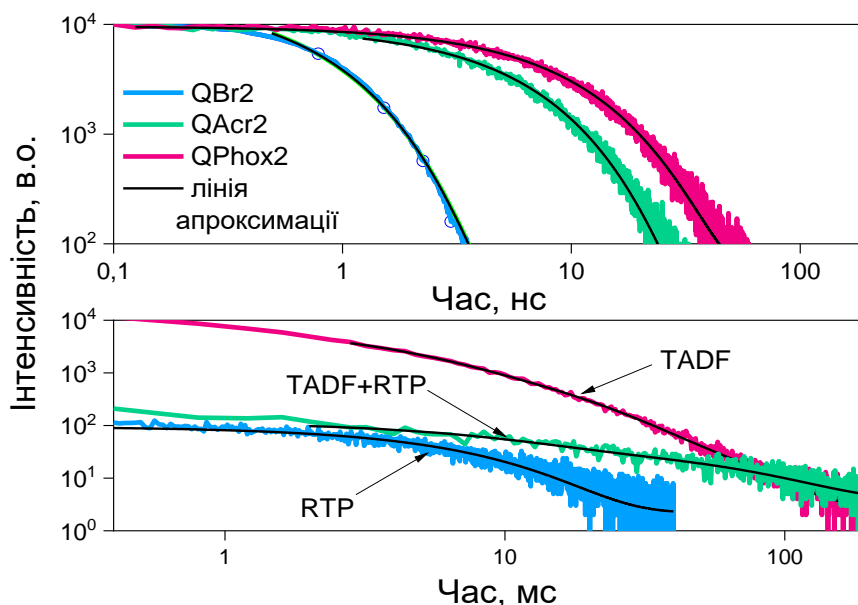


Рис. 2.17. Криві згасання фотолумінесценції сполук QBr2, QAc2 і QPhox2, легованих у полімерну матрицю Zeonex (1% мас.), відображені в наносекундному та мілісекундному діапазонах.

Беручи до уваги, що спектр фосфоресцентного випромінювання QPhox2 в матриці Zeonex виявився ідентичним спектру флуоресценції (Рис. 2.16в), а час згасання фотолумінесценції деоксигенованого зразка, визначений з кривої згасання PL (Рис. 2.17), становив 8,6 мс, можна зробити висновок про наявність TADF-механізму випромінювання для QPhox2:Zeonex. Цей висновок також узгоджується з теоретичними розрахунками для QPhox2 (Таблиця 2.8).

Оскільки донорно-акцепторні емітери QAc2 і QPhox2 характеризуються тривалими часами згасання фотолумінесценції (Рис. 2.9), що є наслідком залучення триплетних екситонів, ефективність OLED на їхній основі, його

стабільність та спад ефективності можуть бути несприятливо порушені рядом механізмів дезактивації, включаючи: триплет-триплетну анігіляцію, триплет-поляронне гасіння та синглет-триплетну анігіляцію. Для уникнення погіршення світловипромінювальних характеристик в процесі функціонування приладу найбільш поширеним рішенням є легування TADF-емітера у відповідну матрицю. В ідеалі матеріал-господар для TADF-емітерів повинен характеризуватися достатньо високими енергетичними положеннями синглетного та триплетного станів для утримання екситонів, відповідними енергетичними рівнями НОМО та LUMO для уникання захоплення заряду на емітері, а також широким спектральним перекриттям з емітерами для ефективного перенесення енергії Ферстера (FRET) з метою полегшення транспортування зарядів через пристрій [196].

З огляду на ці вимоги, для сполук QBr2, QAc2 і QPhox2 було обрано матрицю-господаря *mCBP* завдяки її високому енергетичному рівню триплетів (2,91 eV) та насиченому блакитному випромінюванню ($\lambda_{PL}^{max} = 350$ нм) [197]. Для кращого розуміння природи випромінювання цих сполук в матриці *mCBP* досліджувались спектри PL при різних температурах. В результаті було виявлено випромінювання гостей сполук, а не матриці *mCBP*, що вказує на ефективний FRET (Рис. 2.18).

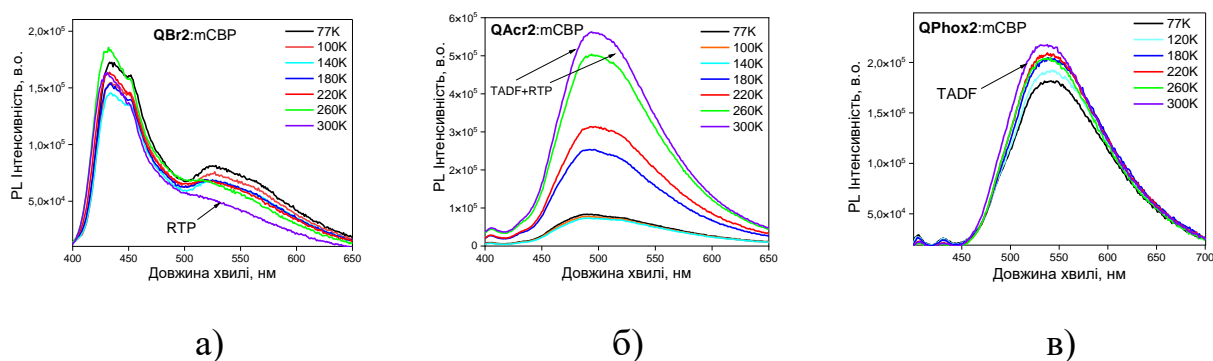


Рис. 2.18. Спектри флуоресценції молекулярних сумішей сполук QBr2 (а), QAc2 (б), QPhox2 (в) у *mCBP* (10 мас.%), знятих при різних температурах.

Вплив полярності матриці-господаря *mCBP* призвів до зсуву максимумів випромінювання досліджуваних молекулярних дисперсій (як на повітрі, так і у вакуумі) у короткохвильову (синю) область (Рис. 2.19) порівняно зі спектрами плівок чистих сполук (Рис. 2.10).

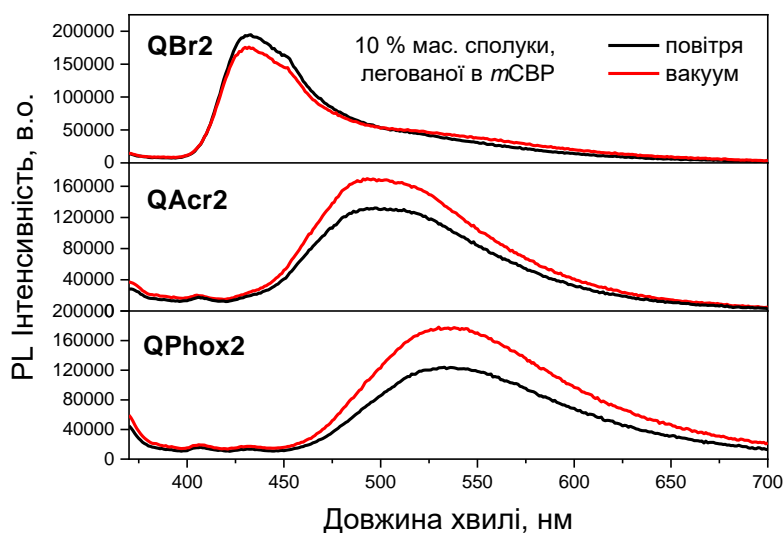


Рис. 2.19. Спектри фотолюмінесценції легованих плівок сполук *QBr2*, *QAc2* і *QPhox2* у *mCBP* (10 мас.%), знятих на повітрі та у вакуумі.

Криві згасання фотолюмінесценції наведені на Рис. 2.20. Для сполуки *QBr2*, введення в *mCBP* призвело до появи додаткового плеча в спектрі з максимумом приблизно при 527 нм (Рис. 2.18а). Це випромінювання пов'язане з RTP, оскільки тривалий час згасання PL ($\tau = 6,45$ мс) підтверджує його походження. Подібна смуга з максимумом при 553 нм спостерігалася для молекулярної дисперсії *QBr2* у *Zeonex* (1 мас. %) після видалення кисню. Дослідження температурної залежності інтенсивності фотолюмінесценції показало значне зменшення інтенсивності плеча, що підтверджує природу випромінювання із триплетного збудженого стану. Інтенсивність основного піка при 433 нм залишалася стабільною, що характерно для флуоресценції.

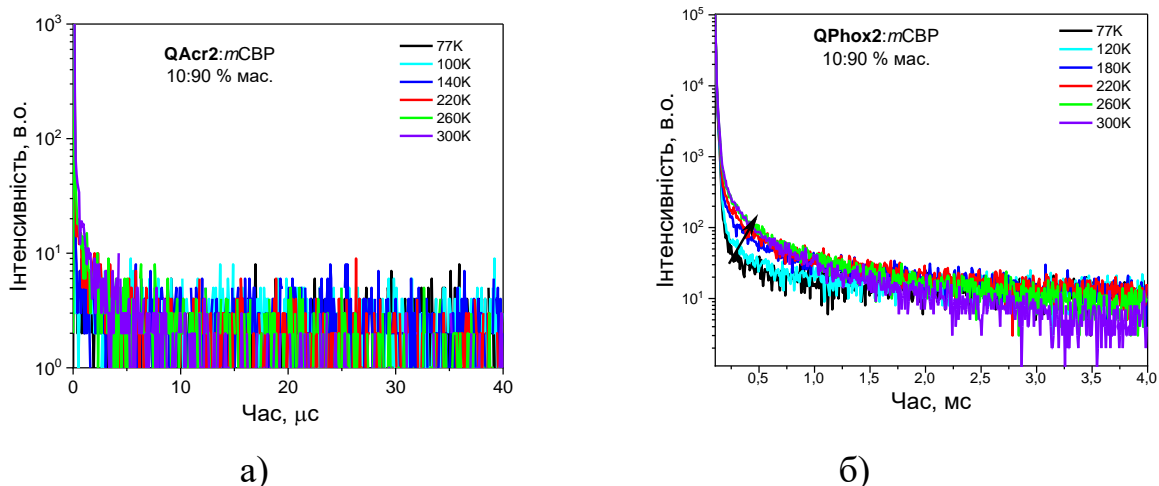


Рис. 2.20. Криві згасання фотолюмінесценції сполук *QAc2* (а) і *QPhox2* (б), легованих у *mCBP* (10 % мас.), знятих при різних температурах.

Для молекулярних дисперсій сполук *QAc2* і *QPhox2* у *mCBP* інтенсивність випромінювання зростала з підвищенням температури, що свідчить про термічну активацію процесів. При цьому відповідні максимуми PL залишались незмінними при зміні температури. Аналіз кривих згасання PL цих сумішей показав поступове зменшення сповільнених компонентів з підвищенням температури (Рис. 2.20).

Досліджувані молекулярні суміші сполук у *mCBP* демонстрували значно менші значення синглетно-триплетної енергетичної щілини (ΔE_{ST}) порівняно з тими, які були для них виявлені у розчині у THF (Таблиця 2.5). Значення ΔE_{ST} для легованих сполук *QAc2* та *QPhox2* в *mCBP* становлять 0,17 еВ та 0,08 еВ, відповідно. Фотофізичні характеристики легованих плівок досліджуваних сполук у *mCBP* представлені в Таблиці 2.10.

Таблиця 2.10. Фотофізичні параметри сполук *QBr2*, *QAc2*, *QPhox2*, легованих у матрицю *mCBP* (10% мас.)

Сполука	λ_{PL}^{max} , нм	E_{S1} , еВ (при 77 К)	E_{T1} , еВ (при 77 К)	ΔE_{ST} , еВ (при 77 К)
QBr2	433, 545	3,03	2,67	0,36
QAc2	495	2,84	2,67	0,17
QPhox2	535	2,69	2,61	0,08

λ_{PL}^{max} - довжини хвиль максимуму випромінювання; ΔE_{ST} - синглетно-триплетне розщеплення енергії.

Слід зазначити, що при температурі рідкого азоту в PL-спектрі молекулярної суміші QAc2:mCBP наявні дві люмінесцентні смуги різної природи: флуоресцентна з максимумом на 486 нм та фосфоресцентна з максимумом на 524 нм (Рис. 2.21). Аналогічну форму PL - спектра сполуки QAc2 в mCBP спостерігали також при кімнатній температурі, з основним максимумом при 493 нм і плечем в околі 514 нм (Рис. 2.19). Отже, при кімнатній температурі наявні смуги випромінювання, що мають TADF- і RTP - природу. Слід зауважити, що подібне спостереження було і для PL-спектра молекулярної суміші QAc2 в Zeonex (Рис. 2.16б).

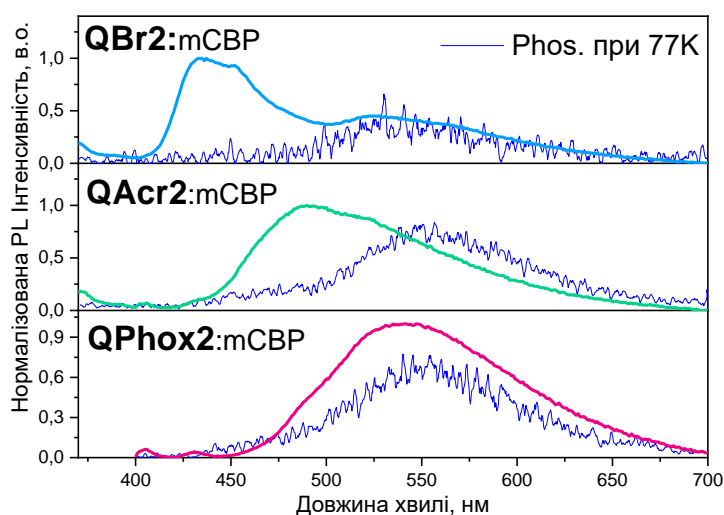


Рис. 2.21. *Спектри флуоресценції і фосфоресценції (Phos.) молекулярних сумішей сполук QBr2, QAc2, QPhox2 у mCBP (10 мас.%) зняті при 77 К. Спектри фосфоресценції (Phos.) записували із затримкою 100 мс після вимкнення джерела збудження.*

Підсумовуючи, можна стверджувати, що на основі комплексного аналізу вивчених фотофізичних властивостей плівок новосинтезованих сполук QBr2, QAc2 і QPhox2, їх розчинів та у вигляді легованих компонентів в твердотільній матриці, можна зробити висновок, що бромвмісна сполука QBr2 демонструє RTP природу випромінювання, похідна бензодіоксинохіноксаліну на основі феноксазину QPhox2 характеризується TADF-випромінюванням, а для

акридинвмісної сполуки QAc2 випромінювання обумовлене одночасно двома механізмами. Ці висновки підтверджуються теоретичними розрахунками. Також, враховуючи, що сполуки QAc2 і QPhox2 демонструють високоефективну термічно активовану затриману флуоресценцію у твердому стані (SSE-TADF) та в якості гостьової компоненти в матриці *mCBP*, ці сполуки були вибрані як емісійні матеріали для світловипромінювальних пристроїв органічної наноелектроніки.

2.5. Формування та дослідження електролюмінесценції OLED-структур на основі новосинтезованих емітерів QAc2 і QPhox2 в матриці *mCBP*

Електролюмінесцентні (EL) властивості сполук QAc2 і QPhox2 були досліджені в OLED-структурі, що містила раніше вивчену систему «гість-господар». У цій архітектурі матричний матеріал *mCBP* слугував компонентом господаря, легованим молекулярною сполукою QAc2 або QPhox2, які виконували роль гостьових TADF-емітерних компонентів. Схематична енергетична діаграма світловипромінювальних структур:

А) ITO/CuI(7нм)/TCTA(40нм)/QAc2:*mCBP*(25нм)/TSPO1(10 нм)/TPBi(20нм) /Ca/Al;
 Б) ITO/CuI(7нм)/TCTA(40нм)/QPhox2:*mCBP*(25нм) /TSPO1(10 нм)/TPBi(20 нм) /Ca/Al
 наведена на Рис. 2.22.

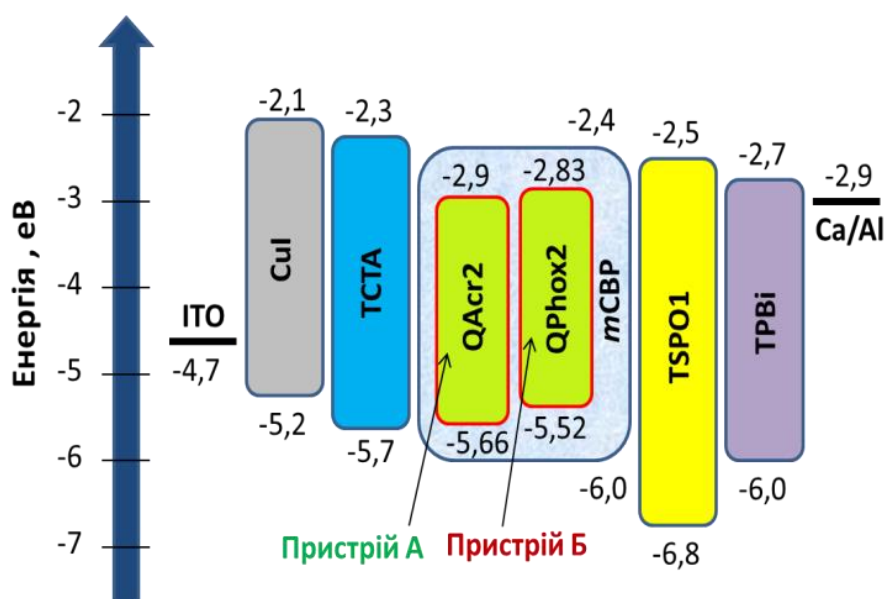


Рис. 2.22. Енергетична діаграма сформованих структур А і Б.

Беручи до уваги високотемпературну стійкість новосинтезованих сполук QAc₂, QPhox₂ (Рис. 2.5) для створення органічних гетероструктур А і Б була використана термовакuumна технологія. На комерційно доступній скляній підкладці з нанесеним топологічним рисунком із матеріалу ІТО послідовно осаджували інжекційний, дірково-транспортний, електронно-транспортний та дірково-блокуючий шари, а також здійснювали спільне осадження матричної компоненти з легуючими сполуками та нанесення металевих електродів. Органічні світловипромінювальні нанорозмірні плівки наносили в вакуумній камері установки вакуумного нанесення УВН-3М в умовах залишкового тиску 10⁻⁵ торр. Як матеріал анода використовувався ІТО, йодид міді (CuI) слугував інжекційним шаром для дірок, а нанорозмірна плівка 4,4',4-трис(карбазол-9-іл)трифеніламін (ТСТА) виконувала функцію дірково-транспортного шару, забезпечуючи їхнє ефективне транспортування [198–200]. При виборі дірково-транспортного шару брали до уваги як значення потенціалу іонізації сполук QAc₂ (5,66 еВ) і QPhox₂ (5,52 еВ) (Рис. 2.6б), так і значення електронної спорідненості для сполук QAc₂ (2,9 еВ) і QPhox₂ (2,83 еВ) (Таблиця 2.3). Інші функціональні нанорозмірні шари такі як: дифеніл[4-(трифенілсиліл)феніл]фосфіноксид (TSP01) та 2,2',2''-(1,3,5-бензолтриіл)-трис(1-феніл-1-Н-бензimidазол) (TPVi) забезпечували хороше блокування дірок та транспорт електронів [201, 202]. Шари системи «гість - господар» були сформовані методом спільного осадження з двох тиглів: *m*CBP і QAc₂ (Пристрій А) або QPhox₂ (Пристрій Б) з концентрацією матеріалу-гостя 10 мас.%. Металічний катодний електрод (Ca/Al) на поверхні сформованої гетероструктури наносився в робочій камері вакуумного посту ВУП–5 при залишковій атмосфері 5·10⁻⁶ торр.

Товщину термічно осаджених нанорозмірних органічних плівок під час осадження у вакуумі контролювали за допомогою кварцового резонатора. Вимірювання вольт – амперних (ВАХ) та вольт - яскравісних характеристик світловипромінювальних структур А і Б проводили з використанням аналізатора параметрів напівпровідників (HP4145A) одразу після їх виготовлення, на повітрі

та без пасивації. Функціональну залежність яскравості від прикладеної напруги визначали також за допомогою відкаліброваного фотодіода, розміщеного на відстані 15 см від об'єктів дослідження. Спектри електролюмінесценції реєстрували за допомогою спектрометра Ocean Optics USB2000.

Використання сполуки *mCBP* як матеріалу-господаря для зелених емітерів QAc2 і QPhox2 (Рис. 2.18 б,в) у пристроях А і Б забезпечило електролюмінесценцію без будь-яких ознак випромінювання з боку матричної компоненти у їхніх спектрах EL (Рис. 2.23). Це зумовлено високими енергетичними рівнями синглетного і триплетного станів в *mCBP*, що унеможлиблює його власну люмінесценцію, а випромінювальна рекомбінація екситонів відбувається через емітери QAc2 або QPhox2 відповідно. Варто зазначити, що зі збільшенням прикладеної напруги не спостерігалось змін у колірних координатах електролюмінесцентного випромінювання пристроїв А і Б, а спектри EL, зняті при різних напругах, були практично однаковими (Рис. 2.23).

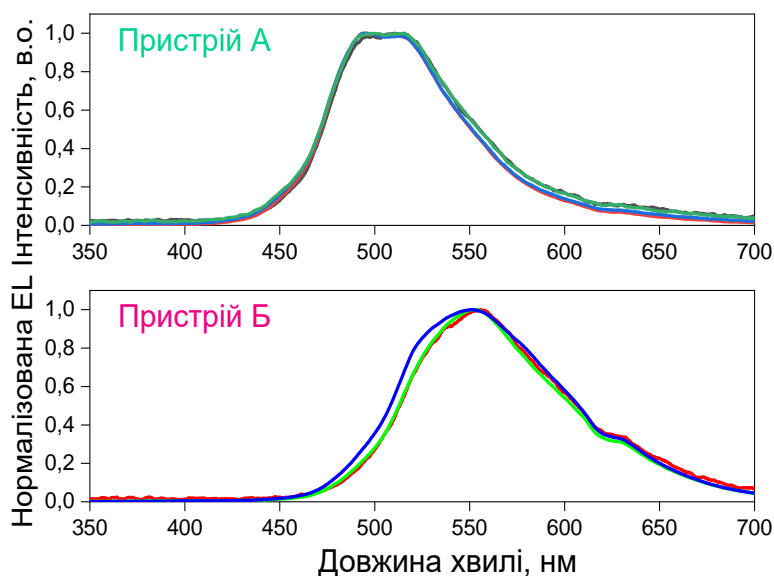


Рис. 2.23. Нормовані спектри електролюмінесценції (EL) структур А і Б, зняті при різних напругах.

Як видно, напруги включення (визначені при яскравості 10 кд/м^2) для пристроїв А та Б мають однакове значення (5 В) (Рис. 2.24 а), що, ймовірно,

зумовлено ідентичною архітектурою пристроїв та використанням одного й того ж матеріалу-господаря *mCBP*.

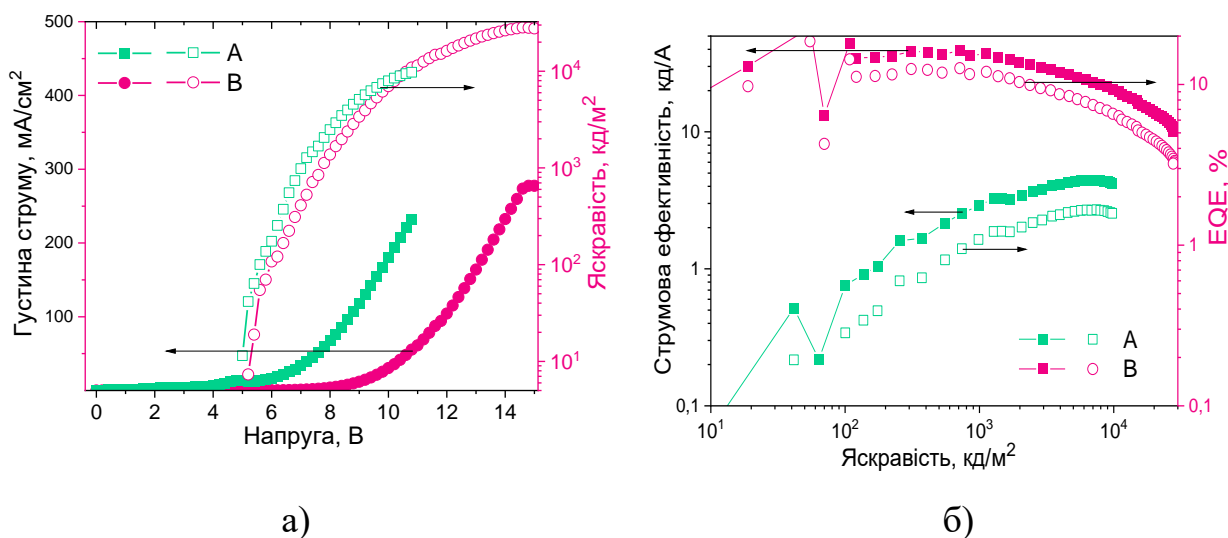


Рис. 2.24. (а) Вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики пристроїв А і Б. (б) Графіки залежності струмової ефективності та EQE від яскравості пристроїв А і Б.

Відмінності у вольт-амперних характеристиках пристроїв можна пояснити різною ефективністю перенесення заряду через НОМО/LUMO емітерів QAc2 та QPhox2. Слід зауважити, що, незважаючи на значну відмінність значень діркової та електронної дрейфової рухливості при нульовому електричному полі для QAc2 і QPhox2, які становлять відповідно $\mu_{0h} = 6,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{с}$, $\mu_{0e} = 2,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{с}$ і $\mu_{0h} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{с}$, $\mu_{0e} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$ (Таблиця 2.1), для структури Б не спостерігалося збільшення крутизни ВАХ.

Таким чином, властивості перенесення заряду емітерів QAc2 і QPhox2 не вплинули на залежність густини струму від напруги для пристроїв А і Б. Водночас, на відміну від ВАХ, встановлений вплив дрейфової рухливості на погіршення максимальної квантової ефективності (EQE_{max}) електролюмінесценції структури А (Рис. 2.24 а), де $\text{EQE}_{\text{max}} = 1,66\%$, порівняно зі структурою Б, EQE_{max} якої становить 12,3% (Рис. 2.24 б, Таблиця 2.11).

Отже, можна зробити висновок, що RTP у сполуці QAc2 різко знижує EQE_{\max} пристрою А, оскільки емісійна релаксація триплетних станів відбувається набагато повільніше, ніж емісійна релаксація синглетних станів. Ці результати добре узгоджуються з раніше опублікованими даними про OLED, емітери яких демонстрували комбінацію TADF і RTP під час випромінювання [175, 203, 204]. При цьому максимальні значення яскравості пристроїв А і Б становили 10000 кд/м^2 і 28000 кд/м^2 відповідно (Рис. 2.24 а), що значно перевищує мінімальний поріг у 500 кд/м^2 , необхідний для OLED-дисплеїв [205].

Колірні координати (x, y) відповідно до стандарту Міжнародної комісії з освітлення CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) для пристроїв А і Б становлять (0,25; 0,46) та (0,37; 0,53) відповідно (Рис.2.25). Основні показники енергоефективності пристроїв А і Б, які були розраховані за методикою [203], узагальнено у Таблиці 2.12.

Таблиця 2.11. Основні енергетичні параметри OLED-структур на основі емітерів QAc2 і QPhox2, легованих в матрицю *mCBP*.

Пристрій	λ_{EL}^{\max} , нм	V_{on} , В	Максимальна яскравість, кд/м^2	SE_{\max} , кд/А	PE_{\max} , Лм/Вт	EQE_{\max} , %	CIE, (x, y)
А	500	5,0	10000	7,43	4,44	1,66	(0,25; 0,46)
Б	550	5,0	28000	38,23	17,15	12,3	(0,37; 0,53)

λ_{EL}^{\max} – максимум електролюмінесцентного випромінювання; V_{on} - напруга включення; SE_{\max} - максимальне значення струмової ефективності; PE_{\max} – максимальне значення енергетичної ефективності; EQE_{\max} - максимальне значення зовнішньої квантової ефективності; CIE (x, y) - Колірні координати згідно з міжнародним стандартом (CIE) 1931 при 10 ма/см^2 .

Оскільки теоретична межа EQE_{\max} для OLED на основі швидкої флуоресценції становить 5%, високе значення $EQE_{\max} = 12,3\%$ для Пристрою Б підтверджує можливість збирання триплетів тільки за участю сполуки QPhox2. На жаль, ефект RTP-гасіння ефективності Пристрою А до 1,66% в умовах електролюмінесцентного випромінювання не дозволяє провести аналіз механізмів електролюмінесценції для цього пристрою, як було обговорено вище для фотозбудженої системи в QAc2 : *mCBP*.

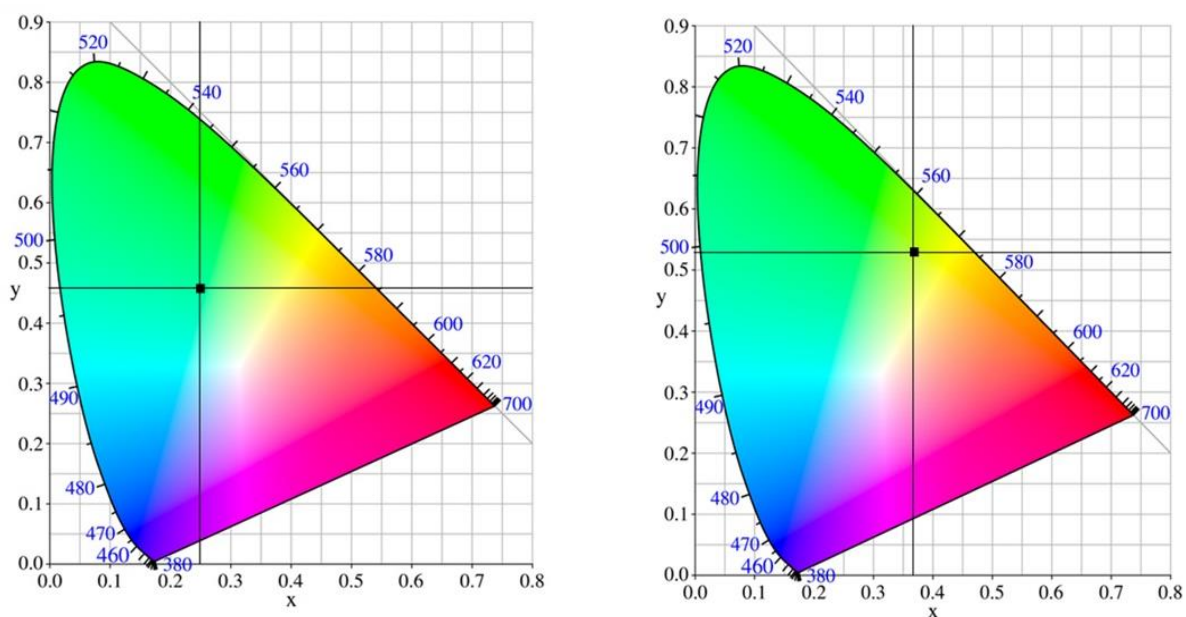


Рис. 2.25. Колірні діаграми CIE (1931) з координатами спектра електролюмінесценції для пристроїв А і Б. Чорні точки відповідають колірним координатам пристроїв.

2.6. Висновки до другого розділу

На основі обґрунтованого аналізу фізико-хімічних, фотофізичних та електролюмінесцентних методів дослідження встановлено особливості використання новосинтезованих амбіполярних сполук на основі хіноксаліну як емітерів (3-біс(4-бромфеніл)бензо[5,6][1,4]діоксина[2,3-g]хіноксалін (QBr2), 2,3-біс(4-(9,9-диметилакридин-10(9H)-іл)феніл) бензо[5,6][1,4]діоксина[2,3-g]хіноксалін (QAc2) і 2,3-біс(4-(10H-феноксазин-10-іл)феніл) бензо[5,6][1,4]діоксина[2,3-g]хіноксалін (QPhox2)) у високоефективних світлодіодах органічної наноелектроніки. Зокрема:

- Дослідження термічних властивостей новосинтезованих сполук методами диференціальної сканувальної калориметрії та термогравіметричного аналізу показали, що всі три сполуки характеризуються високою термічною стабільністю. Температури ендотермічного плавлення для сполук QBr2, QAc2 і QPhox2 становлять 306°C, 263°C і 355 °C відповідно, а температури 5%-ої втрати ваги - 330 °C, 432°C і 460°C. Найвища термічна стабільність QPhox2 зумовлена інтенсивними міжмолекулярними взаємодіями у твердому стані. Високі термічні

параметри QBr2, QAc2r2 і QPhox2, а також їхня морфологічна стійкість, роблять ці новосинтезовані сполуки придатними для формування функціональних плівок методом високотемпературного вакуумного нанесення.

- Величини рухливості носіїв зарядів новосинтезованих сполук досліджувались часопротитним методом. Сполуки QAc2r2 та QPhox2 продемонстрували біполярні властивості перенесення заряду із значеннями рухливостей дірок та електронів: $\mu_h = 2,7 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$, $\mu_e = 3,5 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ і $\mu_h = 3,2 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$, $\mu_e = 1,5 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ відповідно. Така велика відмінність в значеннях рухливості носіїв заряду зумовлена різною природою донорних замісників бензодіоксинохіноксаліну. Визначення рухливості електронів та дірок для сполуки QBr2 виявилось неефективним через кристалічну структуру її плівки.

- Потенціали іонізації плівок новосинтезованих матеріалів QAc2r2 і QPhox2, визначені методом ультрафіолетової фотоemisії, становили 5,66 еВ та 5,52 еВ відповідно, а розраховані значення електронної спорідненості - 2,9 еВ та 2,83 еВ відповідно.

- Фотолюмінісцентне випромінювання тонких плівок новосинтезованих структур QBr2, QAc2r2 і QPhox2 зумовлене внутрішньомолекулярним перенесенням заряду та характеризується широкими спектрами випромінювання в зеленій області спектра з максимумами при: 497 нм (QBr2), 510 нм (QAc2r2) і 569 нм (QPhox2). Визначені квантові виходи фотолюмінесценції чистих плівок досліджуваних сполук становлять 2,8 %, 9,5 % і 13,1 % відповідно, що є порівняно низькими значеннями для ефективних емітерів. Наявність вузької енергетичної щілини в плівках D-A сполук QAc2r2 і QPhox2 між першим збудженим синглетним і триплетним станами (QAc2r2 – 0,34 еВ, QPhox2 – 0,18 еВ) свідчить про слабовиражений TADF-механізм випромінювання, що підтверджується короткими часами згасання фотолюмінесценції та незначним впливом видалення кисню з їхніх розчинів на інтенсивність випромінювання.

- Особливістю фотолюмінесценції систем «гість – господар» (QAc2r2 і QPhox2, легованих у матрицю *m*CBP), виявився зсув максимумів випромінювання досліджуваних систем у короткохвильову область порівняно зі спектрами чистих

плівок сполук за рахунок впливу полярності матриці *mCBP*. Системи характеризуються випромінюванням виключно гостьових сполук, що вказує на ефективне перенесення енергії від «господаря» до емітерів. Наявність в спектрі молекулярної суміші *QAc2* : *mCBP* двох люмінесцентних смуг різної природи (флуоресцентної з максимумом 493 нм та фосфоресцентної з максимумом 514 нм), вказує на поєднання цих двох механізмів в процесі випромінювання. Для спектру випромінювання системи *QPhox2* : *mCBP* характерний механізм TADF з максимумом в околі 550 нм.

- Розроблені OLED-структури на основі системи «гість-господар» із використанням новосинтезованих амбіполярних органічних напівпровідників *QAc2* і *QPhox2* продемонстрували суттєві відмінності у значеннях максимальної квантової ефективності електролюмінесценції. Зокрема, для структури А EQE_{max} становить 1,66%, тоді як для структури Б — 12,3%. Низьке зниження EQE_{max} у Пристрої А пов'язане з одночасною дією двох механізмів випромінювання (RTP і TADF) у сполуці *QAc2*, при цьому RTP значно знижує ефективність, оскільки релаксація триплетних станів відбувається значно повільніше, ніж синглетних. Колірні координати CIE для пристроїв А і Б становлять (0,25; 0,46) та (0,37; 0,53) відповідно.

РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНІЧНИХ НАНОРОЗМІРНИХ 2D - ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОМАРАНЧЕВОГО TADF-ЕМІТЕРА 4CzTPN-Ph

Квантова ефективність TADF OLED, які випромінюють світло в червоній та ближній інфрачервоній (FR/NIR) області спектра, є нижчою порівняно з ефективністю TADF OLED із більш високоенергетичним спектром випромінювання [206, 207]. Це зумовлено тим, що FR/NIR-емітери, які характеризуються малою енергетичною щільною між HOMO та LUMO (оптичною шириною забороненої зони) та жорстко спряженою площинною молекулярною структурою [208], схильні до домінування безвипромінювальної рекомбінації збуджених станів, що суттєво знижує ефективність випромінювання [209, 210]. Негативним чином на ефективність FR/NIR TADF OLED також впливає типове для них триплетне гасіння за рахунок триплет-триплетної анігіляції [211-214]. Низька випромінювальна здатність таких пристроїв суттєво знижує їхню конкурентоспроможність для практичного використання, навіть незважаючи на притаманні органічним світловипромінювальним приладам переваги, такі як гнучкість конструкції, низька собівартість і потенційна біологічна сумісність.

З точки зору дизайну OLED структури, гасіння триплетів можна зменшити шляхом використання системи легування «гість-господар» при виготовленні OLED на основі TADF матеріалу (див. розділ 2). Однак цей підхід, як вже зазначалося, є складною технологічною проблемою, що обмежує серійне виробництво FR/NIR OLED [215]. Крім того, під час виготовлення таких пристроїв з використанням такого підходу часто спостерігається зсув спектра EL у короткохвильову область порівняно з PL спектром емітерної плівки [216, 217]. Цей ефект зумовлений вибором матричного матеріалу зі значним дипольним моментом та концентрацією емітера в архітектурі OLED.

Альтернативним рішенням цієї проблеми, що не вимагає процедури легування емітера в матричний матеріал, є використання в конструкції FR/NIR

OLED емітерного шару з товщиною менш, ніж 10 нм, тобто співмірною з довжиною хвилі де Бройля, розміщеного між двома широкозонними напівпровідниковими шарами нанорозмірної товщини [218]. У такій конфігурації, що реалізує потенційну яму, електрони і дірки локалізуються у вузькозонному емітері з мінімальною ефективною відстанню між собою. Це підвищує енергію зв'язку екситонів (електрон-діркових пар) і створює умови для реалізації світловипромінювального пристрою на основі квантових ям (QW), що забезпечує налаштування електролюмінесцентних характеристик завдяки квантовим обмеженням [219].

З метою локалізації триплетної енергії в помаранчевому TADF емітері з використанням 2,3,5,6-тетракіс(3,6-дифенілкарбазол-9-іл)-1,4-диціанобензол (4CzTPN-Ph) в роботі було розроблено архітектуру OLED на QWs. Для створеної та апробованої органічної світловипромінювальної структури проведено теоретичні розрахунки енергетичних рівнів електронів і дірок у квантових ямах, а також виконано порівняльний аналіз електролюмінесцентних характеристик OLED із системою «господар-гість» та багатошаровими MQW-структурами [220, 221].

3.1. Обґрунтування вибору матеріалів для формування емісійних шарів розроблених OLED

Для формування напівпровідникових структур із квантовими ямами, які є 2D - гетероструктурами, а також контрольної OLED - структури на основі системи «гість-господар» було обрано такі органічні сполуки: 3,3'-ді(9H-карбазол-9-іл)-1,1'-біфеніл (*m*CBP) і дифеніл[4-(трифенілсиліл) феніл] фосфіноксид (TSPO1) як широкозонні напівпровідники, а 2,3,5,6-тетракіс(3,6-дифенілкарбазол-9-іл)-1,4-диціанобензен (4CzTPN-Ph) – як вузькозонний емітер. Структурні формули цих сполук наведені на Рис. 3.1.

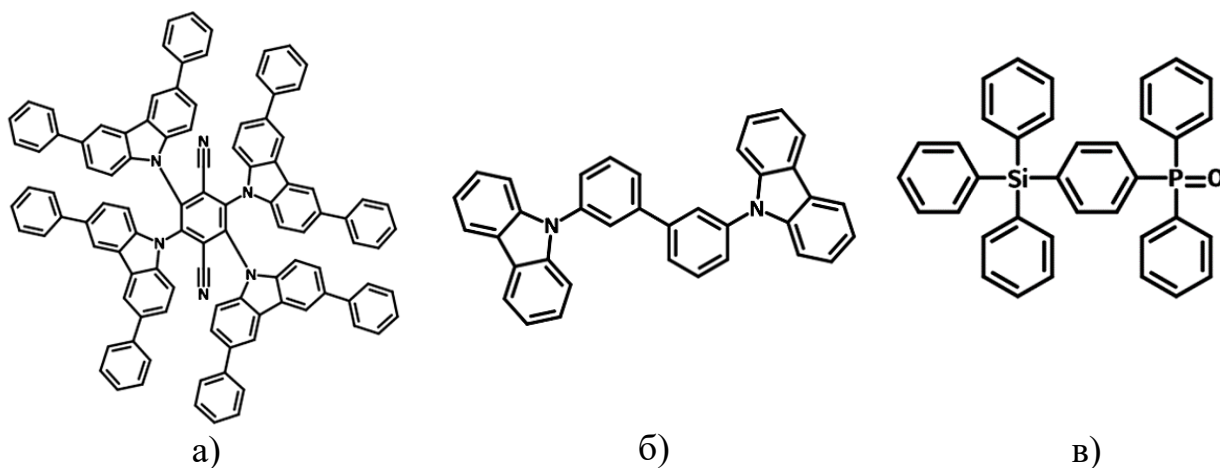


Рис. 3.1. Хімічні структури 2,3,5,6-тетракіс(3,6-дифенілкарбазол-9-іл)-1,4-диціанобензену (4CzTPN-Ph) (а), 3,3'-ді(9Н-карбазол-9-іл)-1,1'-біфенілу (mCBP) (б) і дифеніл[4-(трифенілсиліл)феніл]фосфіноксиду (TSP01) (в).

4CzTPN-Ph або 2,3,5,6-тетракіс(3,6-дифенілкарбазол-9-іл)-1,4-диціанобензен ($C_{104}H_{64}N_6$) є органічним матеріалом D-A типу, який поєднує молекули диціанобензену (акцептор електронів) і біфенілкарбазолу (донор електронів). Завдяки такій архітектурі, ця сполука демонструє високоефективну термоактивовану затриману флуоресценцію, що дозволяє залучати триплетні екситони до випромінювання та досягати високої внутрішньої квантової ефективності. 4CzTPN-Ph добре відомий помаранчевий випромінюючий матеріал ($\lambda_{abs}^{max} = 377$ нм, 547 нм; $\lambda_{em}^{max} = 577$ нм у толуені) [222], який широко використовується у високоефективних органічних світловипромінювальних пристроях із затриманою флуоресценцією червоного кольору свічення ($E_{HOMO} = 5,90$ еВ, $E_{LUMO} = 4,0$ еВ) [223]. Крім того, 4CzTPN-Ph має високу фотолюмінесцентну квантову ефективність та забезпечує вузький спектр випромінювання в червоній області, що є критичним для досягнення високоякісного кольорового відтворення в дисплеях та освітлювальних приладах [224].

mCBP або 3,3'-Di(9H-карбазол-9-іл)-1,1'-біфеніл ($C_{36}H_{24}N_2$) - органічна сполука, що складається з двох основних структурних одиниць: карбазолу та

біфенілу, які забезпечують її високу термічну, хімічну і морфологічну стійкість, а також хорошу електронну провідність. Це один з найпоширеніших матеріалів-господарів ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 340 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 350 \text{ нм}$), які використовуються у приладах органічної наноелектроніки. *mCBP* має високу енергію забороненої зони, що дозволяє ефективно передавати енергію на емітер, мінімізуючи втрати ($E_{\text{HOMO}} = 6,0 \text{ eV}$, $E_{\text{LUMO}} = 2,4 \text{ eV}$) [225]. Завдяки своїй структурі, відмінним транспортним властивостям ($10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), *mCBP* сприяє ефективній передачі зарядів в OLED, знижуючи ймовірність безвипромінювальної рекомбінації і підвищуючи ефективність пристрою [226].

TSPO1 або дифеніл[4-(трифенілсиліл)феніл]фосфіноксид ($\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{OPSi}$) є органічною сполукою, що поєднує структуру трифенілсилану з трифенілфосфіноксидним фрагментом. Наявність полярної фосфіноксидної групи та асиметричної молекулярної структури впливає на величину дипольного моменту TSPO1, що робить його ефективним для застосувань у сучасних OLED-пристроях [227]. Завдяки достатньо високій енергії триплетного стану ($T_1 = 3,36 \text{ eV}$) TSPO1 можна використовувати як флуоресцентний матеріал-господар ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 266 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 322 \text{ нм}$ у дихлорметані) або як шар блокування екситонів у пристроях із затриманою флуоресценцією (TADF-OLED). Його електронно-дефіцитний характер, обумовлений наявністю дифенілфосфіноксидного фрагмента, забезпечує низькі значення енергій LUMO ($E_{\text{LUMO}} = 2,52 \text{ eV}$) і HOMO ($E_{\text{HOMO}} = 6,79 \text{ eV}$). Ці властивості сприяють ефективній інжекції та транспортуванню електронів, що покращує електричні характеристики OLED [228]. TSPO1 також характеризується високою термічною стабільністю, яка є важливою для забезпечення довговічності пристроїв. Він утворює гомогенні тонкі плівки з гладкою поверхнею, що гарантує якісний контакт із сусідніми шарами в багатошаровій структурі OLED. Це сприяє зниженню робочої напруги пристроїв, зменшенню втрат енергії на інжекції та покращенню ефективності за рахунок зниження ймовірності рекомбінації носіїв заряду поза активною зоною [229].

3.2. Формування органічних світловипромінювальних структур із затриманою флуоресценцією на основі технології квантових ям

З метою дослідження та порівняння електролюмінісцентних властивостей органічних світловипромінювальних діодів на основі помаранчевого емітера 4CzTPN-Ph, було сформовано OLED двох типів: перший (еталонний) — на основі легованої системи «гість-господар» (Пристрій А), другий — світловипромінювальні структури з потрійним каскадом квантових ям з ультратонким шаром емітера та різними широкозонними напівпровідниками *m*CBP і TSP01 (Пристрої Б і В відповідно). На Рис. 3.2а представлено пошарову структуру виготовлених пристроїв.

Органічний світловипромінюючий пристрій порівняння, виготовлений із використанням технологічного прийому «гість-господар» (Рис.3.2б, Пристрій А) зі структурою: ITO/CuI(5нм)/TAPC(40нм)/*m*CBP:4CzTPN-Ph (25нм)/TSP01(10нм)/TPVi (40нм)/Ca(2нм)/Al(100нм), формували термічним нанесенням у робочій камері вакуумного посту УВР-3М при залишковому тиску 10^{-5} торр. Попередньо комерційно доступні скляні підкладки з нанесеним провідним прозорим топологічним рисунком з ITO-плівки обробляли в ультразвуковій ванні протягом 15 хвилин у розчинах ізопропілового спирту та ацетону.

Для контролю швидкості термічного осадження і товщини шарів органічних сполук використовували кварцовий резонатор, вмонтований в робочу камеру установки УВР-3М. Визначення товщини здійснюється шляхом аналізу зміни резонансної частоти кварцового резонатора, що виникає через зміну маси його пластини. Осадження речовини на поверхню резонатора призводить до збільшення його маси, що, у свою чергу, спричиняє зміщення резонансної частоти [230]. Відповідну зміну частоти реєстрували за допомогою частотоміра ЧЗ-34А.

Залежність між зсувом частоти $\Delta\omega$ та зміною маси Δm кварцового резонатора описується наступним рівнянням (3.1):

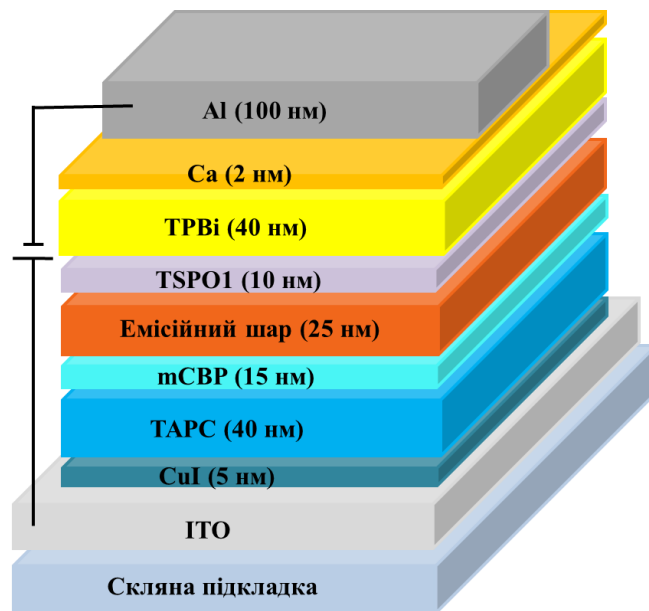
$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\Delta m}{m_0} \quad (3.1)$$

Товщину плівки h визначали за формулою (3.2) [230]:

$$h = \frac{\Delta\omega m_0}{S\rho\omega_0} \quad (3.2)$$

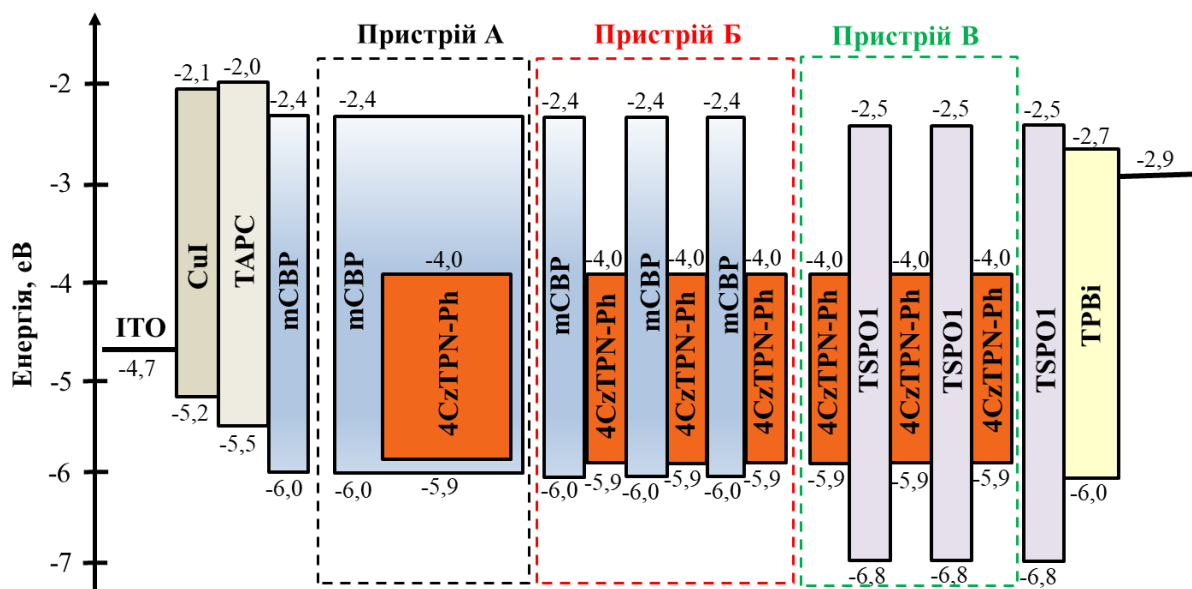
де Δm – маса напиленої плівки, ρ – густина матеріалу плівки, S – площа, яку займає плівка на скляній підкладці (6 мм²).

ІТО підкладка використовувалася як анод, CuI [231], як дірково-інжекційний шар, 1,1-Біс[(ді-4-толіламіно)феніл]циклогексан (ТАРС) [232] та дифеніл[4-(трифенілсиліл)феніл]фосфіноксид (TSPO1) [228] як шари для транспортування та блокування дірок відповідно. Для осадження електронно-транспортного шару обрано 2,2',2''-(1,3,5-бензинетрил)-трис(1-феніл-1-Н-бензimidазол) (TPVi) [217], що полегшує поступове перенесення електронів від металевого (Ca:Al) катода до емісійного шару. Помаранчевий амбіполярний (донорно-акцепторний) емітер 4CzTPN-Ph леговано в матрицю 3,3'-Di(9H-карбазол-9-іл)-1,1'-біфеніл (mCBP) [233] методом контрольованого співосадження матеріалів двох компонент з двох тиглів одночасно (у співвідношенні 50:50). Всі матеріали (ІТО, Ca, Al, CuI, ТАРС, mCBP, 4CzTPN-Ph, TSPO1, TPVi) були отримані комерційним шляхом і використовувались безпосередньо без подальшого очищення.



Емісійний шар	Прилад А: 4CzTPN-Ph : mCBP (25нм)
	Прилад Б: 4CzTPN-Ph (5 нм)/ mCBP (5 нм)/ 4CzTPN-Ph (5 нм)/ mCBP (5 нм)/ 4CzTPN-Ph (5 нм)
	Прилад В: 4CzTPN-Ph (5 нм)/ TSPO1 (5 нм)/ 4CzTPN-Ph (5 нм)/ TSPO1 (5 нм)/ 4CzTPN-Ph (5 нм)

а)



б)

Рис. 3.2. Схематична пошарова структура (а) та енергетична діаграма (б) пристроїв А, Б і В.

Вибір сполуки *mCBP* як сполуки-господаря (Пристрій А) обумовлений високим енергетичним положенням першого триплетного стану $T_1 = 2,91$ eV [234], що перевищує значення $T_1 = 2,21$ eV випромінювача 4CzTPN-Ph [221]. Така комбінація запобігає втраті енергії через триплетні рівні матриці [235]. Крім того, через низький дипольний момент *mCBP* ($\mu_D = 2,5$ [236]) спостерігався вплив компоненти господаря *mCBP* на спектр електролюмінесценції Пристрою А, що характеризувався зміщенням у короткохвильову область спектру EL з максимумом 612 нм порівняно зі спектром фотолюмінесценції тонкої плівки емітера 4CzTPN-Ph, максимум якого досягав 624 нм (Рис.3.3а, вставка).

Вимірювання густини струму, напруги та яскравісних характеристик проводили за допомогою аналізатора параметрів напівпровідників HP4145A та методики розрахунку яскравісних характеристик [203]. Вимірювання яскравості проводили за допомогою каліброваного фотодіода, а для реєстрації спектрів EL використовувався спектрометр Ocean Optics USB2000. Всі пристрої були виготовлені без додаткової герметизації та випробувані відразу після формування конструкцій на повітрі при кімнатній температурі.

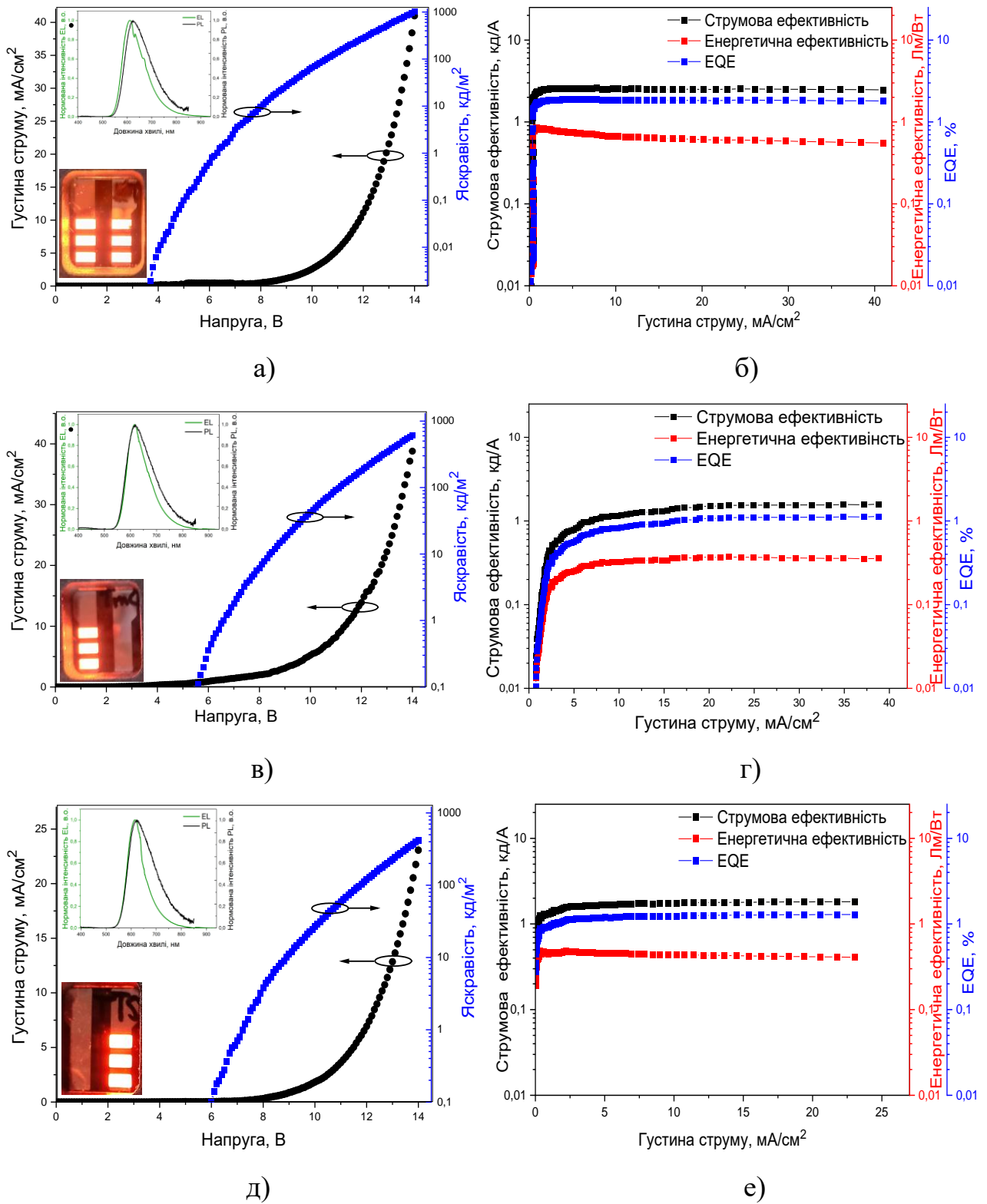


Рис. 3.3. Залежність густини струму та яскравості від прикладеної напруги пристроїв А (а), Б (в) і В (д) (Вставки: Нормовані спектри EL та PL емісійних шарів структур А, Б і В; світлини виготовлених Пристроїв А, Б і В, відповідно).

Залежність струмової ефективності, енергоефективності та зовнішньої квантової ефективності (EQE) від густини струму пристроїв А (б) Б (г) і В (е).

Основна відмінність в архітектурі світловипромінюючих пристроїв на квантових ямах (Рис. 3.2 б, Пристрої Б і В) від еталонного приладу (Рис.3.2 б, Пристрій А) полягає в відсутності легованої системи «гість-господар», а також в наявності каскаду з трьох квантових ям. В структурі Пристрою Б ультратонка плівка емітера 4CzTPN-Ph розміщувалась між однотипними шарами *mCBP* для першої та другої квантових ям (QW), та між шарами *mCBP* та TSP01 для третьої QW (ITO /CuI (5 нм)/TAPC (40 нм)/*mCBP* (15 нм)/ 4CzTPN-Ph (5 нм)/ *mCBP* (5 нм)/ 4CzTPN-Ph (5 нм)/ *mCBP* (5 нм)/ 4CzTPN-Ph (5 нм)/TSP01 (10 нм)/TPBi (40 нм)/Ca (2 нм)/Al). Пристрій В відрізняється матеріалом для формування потенційного бар'єрного шару (PBL), в архітектурі якого плівка емітера 4CzTPN-Ph наносилась між шарами *mCBP* та TSP01 (для першої QW) та між однотипними TSP01 для другої та третьої QW (ITO/CuI (5 нм)/TAPC (40 нм)/*mCBP* (15 нм)/ 4CzTPN-Ph (5 нм)/ TSP01 (5 нм)/ 4CzTPN-Ph (5 нм)/ TSP01 (5 нм)/ 4CzTPN-Ph (5 нм) /TSP01 (10 нм)/TPBi (40 нм)/Ca (2 нм)/Al).

Світлові характеристики виготовлених пристроїв А, Б і В представлені на Рис. 3.3, а їх кількісні параметри зведені в Таблицю 3.1. З графічних залежностей і даних Таблиці 3.1 видно, що розроблений еталонний OLED (Пристрій А) на основі легованої системи «гість-господар» з емітером 4CzTPN-Ph демонструє низьку напругу включення та стабільні яскравісні характеристики в широкому діапазоні густини струму (Рис. 3.3. а,б). Спад квантової ефективності для Пристрою А є незначним, ймовірно, через збалансоване захоплення заряду в емісійному шарі.

Як відомо [237], для пристроїв зі структурою квантових ям із шириною ями понад 2 нм зростає ймовірність утворення ексимерів в емітерному шарі потенціальної ями (PWL), що особливо характерно для вузькозонних матеріалів з випромінюванням за механізмом TADF. Це призводить до підвищення ймовірності червоного зміщення, яке в кінцевому підсумку може переважати над зміщенням у синю область спектра електролюмінесценції. Враховуючи ці фактори, ширину PWL для OLED-структур з потрійними квантовими ямами (Пристрої Б, В) було встановлено на рівні 5 нм.

Таблиця 3.1. Електричні характеристики червоних OLED (еталонного) і зі структурою квантових ям.

Пристрій	V_{on} , ^a В	λ_{PL}^{max} , нм	PLQY, %	λ_{EL}^{max} , нм	FWHM, ^b нм	Макс. яскравість, кд/м ²	CE_{max} , ^b кд/А	PE_{max} , ^г Лм/Вт	EQE_{max} , ^д %	CIE, ^е (x, y)
А	3,7	624 (4CzTPN-Ph)	4,01	612	102	1012,15	2,60	0,85	1,90	(0,51; 0,38)
Б	5,6	619	5,15	618	89	616,14	1,59	0,36	1,13	(0,54; 0,35)
В	6,0	622	4,03	619	70	419,75	1,82	0,49	1,29	(0,58; 0,33)

^a V_{on} – напруга включення; ^b FWHM - ширина піка спектра електролюмінесценції на рівні половини його максимальної інтенсивності; ^b CE_{max} - Максимальна струмова ефективність; ^г PE_{max} - Максимальна енергетична ефективність; ^д EQE_{max} - Зовнішня квантова ефективність; ^е CIE (x, y) - Колірні координати згідно з міжнародним стандартом (CIE) 1931 при 10 мА/см².

Спектр електролюмінесценції із максимумом при 618 нм та спектр фотолюмінесценції тонкої плівки емісійного шару з максимумом при 619 нм для Пристрою Б, (Рис. 3.3 в, вставка), забезпечують його кращі світлові характеристики (Рис. 3.3 г) і демонструють значно менше зміщення EL спектру в короткохвильову область, порівняно зі EL спектром Пристрою А (Рис. 3.4 а, вставка), однак найбільше звуження спектру EL та найкращі світлові показники виявлено у Пристрої В (Рис. 3.3 д).

Згідно із зонної діаграми енергетичних рівнів Пристрою В (Рис. 3.2б), енергетичні бар'єри електронного інтерфейсу між потенціальним бар'єрним шаром (PBL) і потенціальною ямою (PWL) становлять 1,5 еВ, що сприяє локалізації носіїв заряду в PWL з подальшою випромінювальною рекомбінацією екситонів. Енергетичні положення перших триплетних рівнів для *m*CBP [234] та TSP01 [228] становлять 2,91 еВ і 3,36 еВ відповідно, що перевищує значення $T_1=2,21$ еВ для емітера 4CzTPN-Ph [221]. Це забезпечує ефективне утримання триплетних екситонів у випромінювальному шарі, та, ймовірно, зумовлює покращені електричні характеристики Пристрою В порівняно з Пристроєм Б. Спектр електролюмінесценції Пристрою В характеризується піковим значенням випромінювання при 619 нм (Рис. 3.3д, вставка) з червоним зміщенням на 7 нм та звуженням спектра випромінювання (FWHM = 70 нм) порівняно із EL-спектром Пристрою А та спектром фотолюмінесценції емітера (Рис. 3.3а, вставка). Це є

головною перевагою пристроїв зі структурою квантових ям (MQW), оскільки вузький спектр електролюмінесценції та координати чистого червоного кольору за стандартом Міжнародної комісії з освітлення CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) є пріоритетними факторами для застосувань в RGB-системах. Колірні координати (x, y) відповідно до міжнародного стандарту CIE 1931 для пристроїв А, Б і В становлять $(0,51; 0,38)$, $(0,54; 0,35)$ та $(0,58; 0,33)$ відповідно (Рис.3.4).

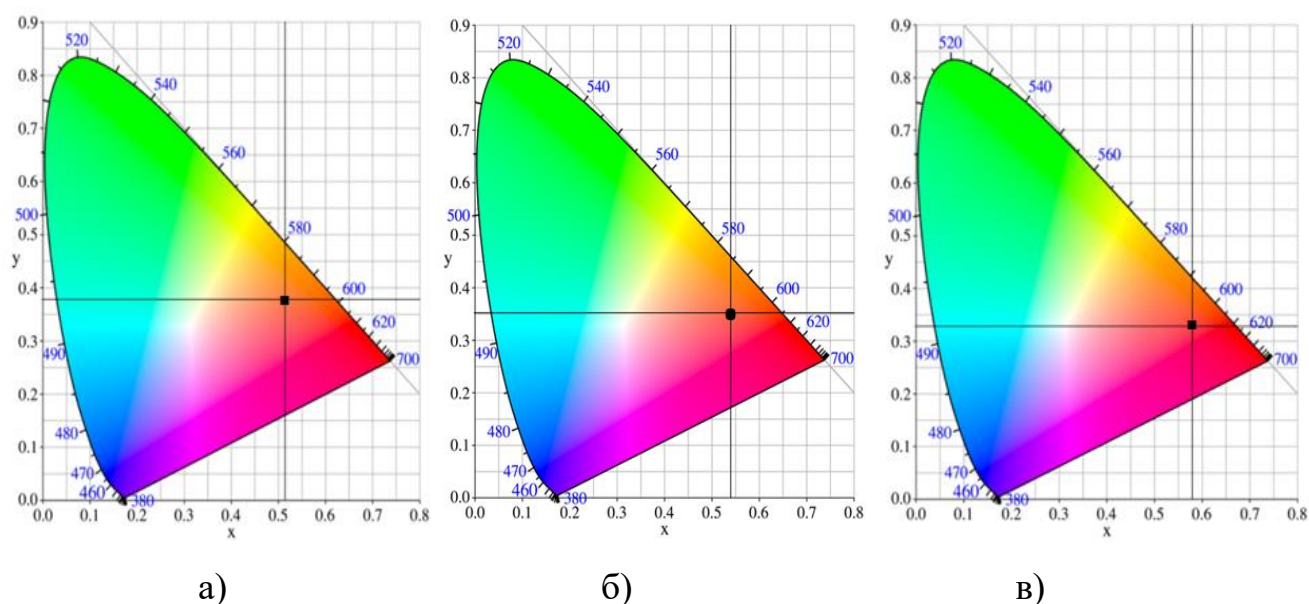


Рис. 3.4. Колірні діаграми CIE (1931) з координатами спектра

електролюмінесценції для пристроїв А (а), Б (б) і В (в). Чорні точки відповідають колірним координатам пристроїв.

Слід зазначити, що дещо вищі значення напруги включення та нижчі максимальні значення EQE у пристроїв Б і В порівняно з Пристроєм А (Таблиця 3.1) можуть бути зумовлені наявністю глибоких пасток в шарі потенціальної ями та на інтерфейсі PWL/EML, що спричиняє подолання електронами енергетичного бар'єру PWL лише за підвищеної напруги живлення [238]. Загалом встановлено, що OLED - структури на основі квантових ям (Пристрої Б і В) характеризуються нижчим струмоспоживанням та відсутністю спаду квантової ефективності (Рис. 3.3 б, г, е), що забезпечує їх високу стабільність і надійність у роботі.

Таким чином, технології з використанням квантових ям у поєднанні з матеріалами, для яких характерне TADF-випромінювання, відкривають нові можливості для подальшого вдосконалення органічних світлодіодів, пропонуючи підвищену ефективність, стабільність та насичений колірний діапазон.

3.3. Розрахунок дискретних рівнів електронів та дірок в квантових ямах

Для аналізу процесів рекомбінації екситонів та впливу квантово-розмірних ефектів на спектральні характеристики випромінювання було здійснено розрахунок дискретних рівнів електронів і дірок у квантових ямах. Оскільки енергетична структура квантових ям визначає просторову локалізацію носіїв заряду, вона безпосередньо впливає на спектр випромінювання та ефективність екситонної рекомбінації. Визначення цих рівнів є важливим для оптимізації інженерії енергетичних станів, що, у свою чергу, дозволяє контролювати довжину хвилі випромінювання та зменшити втрати, пов'язані з квантовим тунелюванням носіїв заряду. З огляду на те, що Пристрій В продемонстрував найкращі світлові характеристики, відсутність спаду квантової ефективності з підвищенням яскравості, а також червоне випромінювання з вузькою спектральною смугою відповідно до стандарту CIE 1931, саме він був обраний для подальших розрахунків.

Для розрахунку дискретних рівнів електронів та дірок в квантових ямах (Пристрій В) був використаний метод розв'язку одномірного стаціонарного рівняння Шредінгера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U_0(x)\psi(x) = E_0\psi(x), \quad (3.3)$$

де $\hbar = h/2\pi$, h – стала Планка, m – маса квантової частинки, $\psi(x)$ – хвильова функція, U_0 – потенціальна енергія, в якій знаходиться квантова частинка, E_0 – енергія частинки.

Це рівняння було модифіковано шляхом множення правої і лівої частини рівняння на $\frac{2m}{\hbar^2}$. Тоді видозмінене рівняння (3.3) можна записати у вигляді:

$$-\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x\psi(x)) = E\psi(x), \quad (3.4)$$

де $U(x) = \frac{2m}{\hbar^2} U_0(x)$, $E = \frac{2m}{\hbar^2} E_0$.

Функції $\psi(x)$, як розв'язок стаціонарного рівняння Шредінгера, які відповідають дискретним рівням енергії, та їх перші похідні прямує до нуля, якщо $x \rightarrow \pm\infty$. Тому для цих функцій, їх перших та других похідних існує перетворення Фур'є, які відповідно рівні [239]:

$$\psi(u) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \exp(-i2\pi ux) dx, \quad (3.5)$$

$$i2\pi u \psi(u) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\psi(x)}{dx} \exp(-i2\pi ux) dx, \quad (3.6)$$

$$-(2\pi u)^2 \psi(u) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \exp(-i2\pi ux) dx. \quad (3.7)$$

Якщо для двох функцій $g(x)$ і $h(x)$ існує перетворення Фур'є, тобто $F\{g(x)\} = G(u)$, $F\{h(x)\} = H(u)$, то справедливе наступне співвідношення [240]:

$$F\{g(x)h(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} G(u-v)H(v)dv, \quad (3.8)$$

де $F\{\dots\}$ позначено перетворення Фур'є абсолютно інтегрованої функції, u, v – координати в частотній області. Вираз (3.8) виражає зміст теореми про згортку.

У результаті, після виконання перетворення Фур'є для лівої та правої частин рівнянь (3.3), використовуючи співвідношення (3.4), (3.7) та (3.8), отримано наступне рівняння:

$$4\pi^2 u^2 \psi(u) + \int_{-\infty}^{\infty} U(u-v)\psi(v)dv = E\psi(u). \quad (3.9)$$

Таким чином, було здійснено перехід від диференціального рівняння (3.3) для власних функцій (хвильових функцій у координатній області) та власних чисел (відповідних дискретним рівням енергії) до інтегрального рівняння (3.9). У цьому рівнянні інтеграл можна замінити сумою, а неперервні змінні u і v — дискретними. У результаті таких перетворень отримано наступний вираз:

$$4\pi^2 (s\Delta)^2 \psi(s\Delta) + \sum_{p=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} U(s\Delta - p\Delta)\psi(p\Delta)\Delta = E\psi(s\Delta), \quad (3.10)$$

де $\Delta = u_{\max} / N$, $u_s = s\Delta$, $v_p = p\Delta$, $-(N-1)/2 \leq s, p \leq (N-1)/2$, s, p і N – цілі числа. u_{\max} слід обирати таким чином, щоб при частотах $|u| \geq u_{\max} / 2$ значення $\psi(u)$ були майже рівними нулю. Значення N має бути великим і, бажано, непарним. Очевидно, що сума в (3.10) повинна містити N доданків.

Останнє рівняння можна записати для всіх дискретних просторових частот $u_s = s\Delta$, де s змінюється від $-(N-1)/2$ до $(N-1)/2$, і тоді сукупність цих рівнянь у кількості N можна записати у матричній формі, де E є спільним для всіх значень s :

$$(\mathbf{P} + \mathbf{U})\Psi = E\Psi, \quad (3.11)$$

де \mathbf{P} – діагональна матриця, елементи якої рівні $4(\pi s\Delta)^2$, \mathbf{U} – квадратна матриця, елементи якої рівні $U(s\Delta - k\Delta)$, Ψ – вектор – стовпець, елементи якого рівні $\psi(s\Delta)$.

Отже, у рівнянні (3.11) Ψ — це дискретне перетворення Фур'є хвильової функції, що відповідає дискретному рівню енергії E , і повинно бути дійсним відповідно до постулатів квантової механіки. У випадку кількох власних значень і відповідних власних векторів власну функцію $\psi(x)$ можна отримати після оберненого дискретного перетворення Фур'є власного вектора.

Для пошуку дискретних рівнів енергії електронів і дірок у квантових ямах структура, показана на Рис. 3.2б, була розділена на три підструктури: нульовий рівень потенційної енергії буде на рівні -4 eВ для електронів; для дірок $-5,9$ eВ відповідно; ширина забороненої зони складатиме $1,9$ eВ.

Таким чином, у квантовій структурі для електронів будуть такі зміни енергетичних обмежень для відповідних шарів (зліва направо): $-2,1 \rightarrow 1,9$; $-2 \rightarrow 2$; $-2,4 \rightarrow 1,6$; $-4,0 \rightarrow 0$; $-2,5 \rightarrow 1,5$; $-4,0 \rightarrow 0$; $-2,5 \rightarrow 1,5$; $-4,0 \rightarrow 0$; $-2,5 \rightarrow 1,5$; $-2,7 \rightarrow 1,3$; аналогічні зміни для дірок будуть наступними: $-5,2 \rightarrow 0,7$; $-5,5 \rightarrow 0,4$; $-6,0 \rightarrow -0,1$; $-5,9 \rightarrow 0$; $-6,8 \rightarrow -0,9$; $-5,9 \rightarrow 0$; $-6,8 \rightarrow -0,9$; $-5,9 \rightarrow 0$; $-6,8 \rightarrow -0,9$; $-6,0 \rightarrow -0,1$. Оскільки основним завданням є знаходження хвильових функцій і відповідних енергетичних рівнів електронів і дірок, локалізованих у квантових ямах, необхідно встановити верхню енергетичну

межу для електронів на рівні $-2,7 - (-4) = 1,3 \text{ eV}$, відповідну межу для дірок $-6 - (-5,9) = -0,1 \text{ eV}$.

Через ефективну масу електрона $m_e^* = 11,3m_0$ (m_0 – маса вільного електрона) [241], кількість дискретних рівнів енергії для електронів становитиме 114. Три найнижчі енергетичні рівні становлять $0,00128334 \text{ eV}$; $0,00128335 \text{ eV}$; $0,00128414 \text{ eV}$ відповідно. Вони прилягають до дна квантової ями. На Рис. 3.5 наведено модулі хвильових функцій, які накладені на енергетичну діаграму для електронів. Слід зауважити, що енергетична діаграма збільшена по осі ординат в 10^4 . Отже, $1,5 \text{ eV}$ відповідає 15 тисячам умовних одиниць. Хвильові функції, які розраховані вище описаним методом є ортонормованими, і чисельно обчислене відхилення від ортонормальності складає менше, ніж 10^{-8} , що вказує на високу точність розрахунку за запропонованим методом.

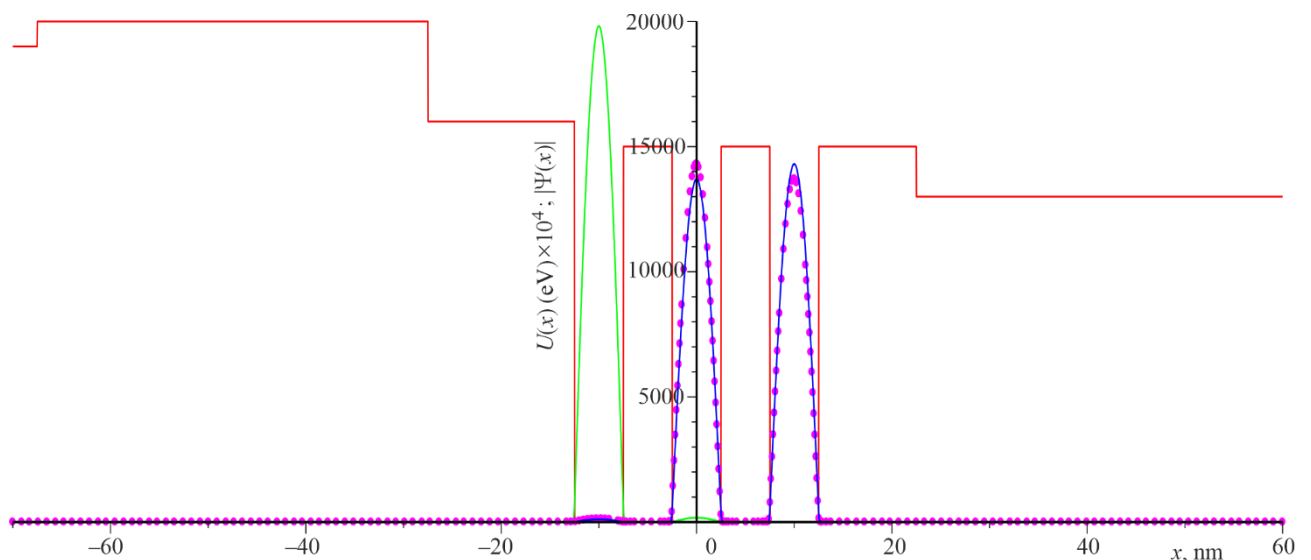


Рис. 3.5. Енергетична діаграма для електронів (червона крива), модулі хвильових функцій, які відповідають енергетичним рівням: $E_{11} = 0,00128334 \text{ eV}$ (блакитна лінія), $E_{12} = 0,00128335 \text{ eV}$ (рожеві крапки), $E_{13} = 0,00128414 \text{ eV}$ (зелена лінія).

Величини E_{11} і E_{12} незначно відрізняються між собою, так само й модулі відповідних хвильових функцій мають невеликі відмінності. Проте ці функції є ортогональними та відрізняються за своїми дійсними та уявними частинами. На Рис. 3.6 наведені модулі трьох хвильових функцій для наступних трьох

відповідних енергетичних рівнів: 0,0051334 eВ; 0,0051335 eВ; 0,0051367 eВ. Ці три хвильові функції в межах квантових ям проходять через нуль лише один раз.

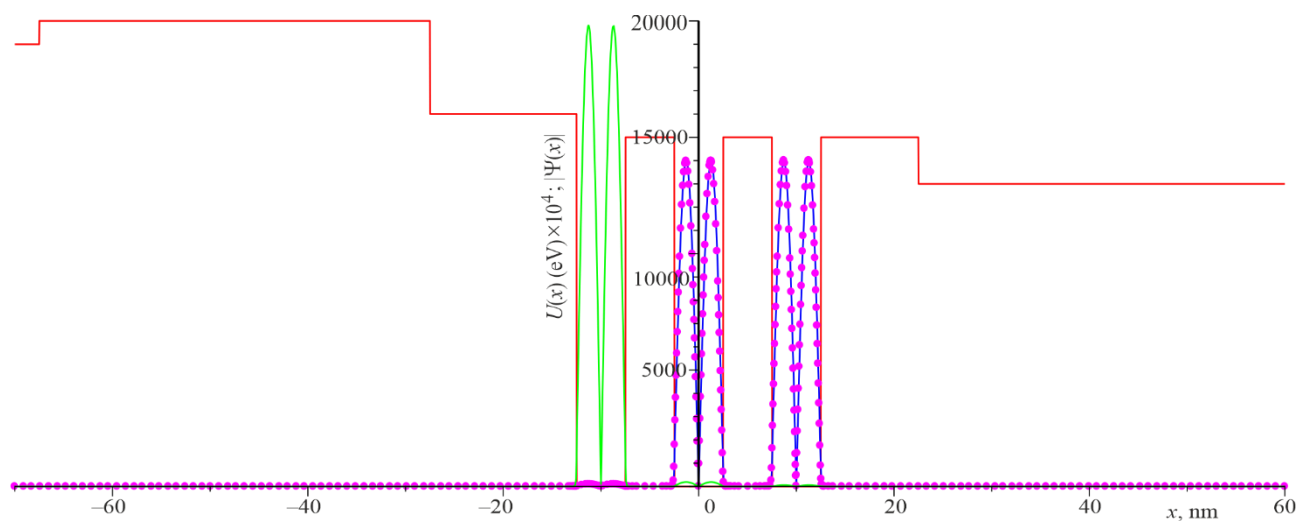


Рис. 3.6. Енергетична діаграма для електронів (червона крива), модулі хвильових функцій, які відповідають енергетичним рівням: $E_{21} = 0,0051334$ eВ (блакитна лінія), $E_{22} = 0,0051335$ eВ (рожеві крапки), $E_{23} = 0,0051367$ eВ (зелена лінія).

Слід також зазначити, що співвідношення $E_{2,j}/E_{1,j}$ приблизно дорівнює 4, що є характерним для двох серій рівнів енергії прямокутних ям скінченної висоти. Кожна серія складається з трьох близьких рівнів, оскільки всі квантові ями мають однакову ширину. Три рівні енергії наступної серії складають: $E_{31} = 0,015496$ eВ; $E_{32} = 0,015497$ eВ; $E_{33} = 0,015569$ eВ. Відповідні хвильові функції в кожній квантовій ямі перетинають вісь x два рази.

Також були проведені розрахунки енергетичних рівнів та відповідних хвильових функцій для дірок з масою $m_h^* = -2,26m_0$ [241]. Отримано 20 рівнів енергії для дірок, що менше, ніж для електронів, оскільки ефективна маса дірок значно менша за масу електронів. Крім того, обмеження енергії за модулем для дірок становить 0,1 eВ, що менше, ніж аналогічне обмеження для електронів (1,3 eВ). Три найвищі енергетичні рівні мають такі значення: $-0,00539945$ eВ; $-0,00598265$ eВ; $-0,00598266$ eВ. Результати розрахунку модулів відповідних хвильових функцій наведені на Рис. 3.7.

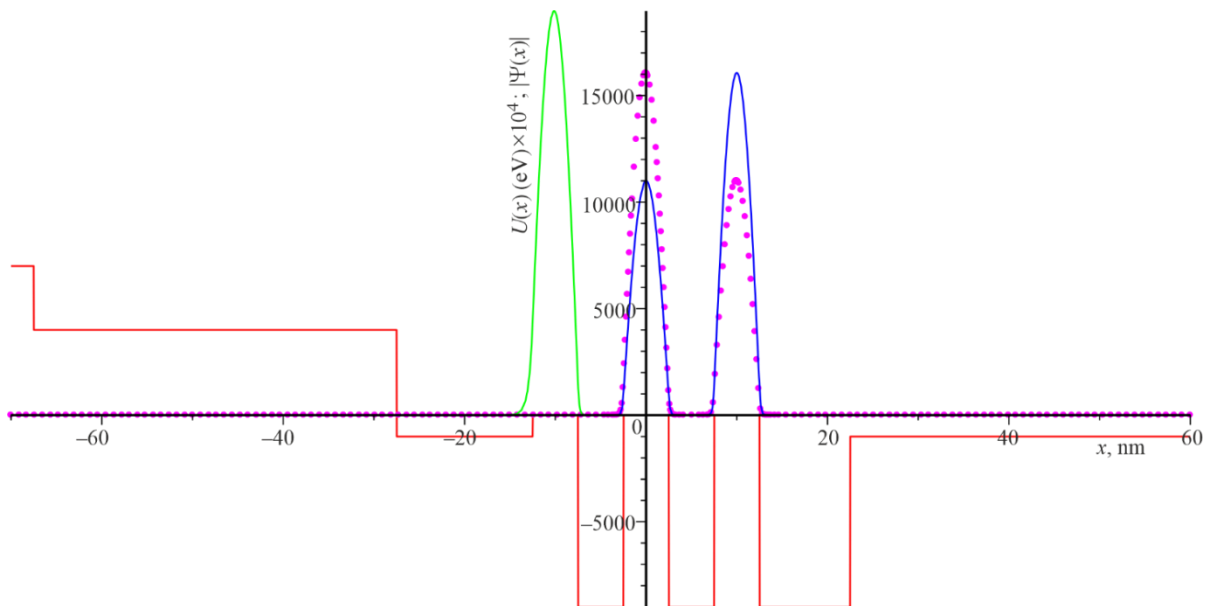


Рис. 3.7. Енергетична діаграма для дірок (червона крива), модулі хвильових функцій, які відповідають енергетичним рівням: $E_{11} = -0,00539945$ eВ (зелена лінія), $E_{12} = -0,00598265$ eВ (рожеві крапки), $E_{13} = -0,00598266$ eВ (блакитна лінія).

На Рис. 3.8 наведені модулі хвильових функцій, що відповідають наступним трьом енергетичним рівням: $-0,021497$ eВ; $-0,0239223$ eВ; $-0,0239224$ eВ. Кожна з наступних трьох хвильових функцій в кожній квантовій ямі перетинає нуль лише один раз. Крім того, результати розрахунку показують, що два рівні енергії є дуже близькими між собою, з різницею лише в сьомому або восьмому знаку після коми, наприклад $-0,0239223$ eВ і $-0,0239224$ eВ. Така незначна різниця в рівнях енергії може бути наслідком виродження рівнів, однак відповідні хвильові функції є різними, що не суперечить правилам квантової механіки.

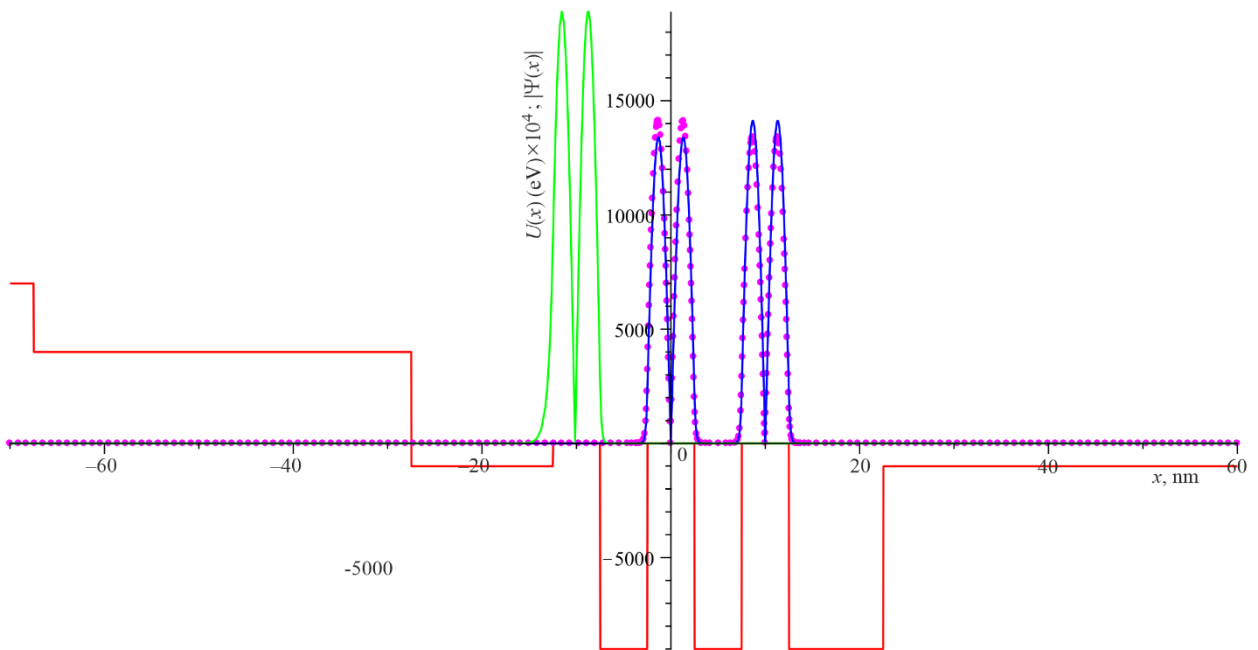


Рис. 3.8. *Енергетична діаграма для дірок (червона крива), модулі хвильових функцій, які відповідають енергетичним рівням: $E_{21} = -0,021497$ еВ (зелена лінія), $E_{22} = -0,0239223$ еВ (рожеві крапки), $E_{23} = -0,0239224$ еВ (блакитна лінія).*

Отже, для певних дискретних рівнів електронів і дірок спостерігається сильна локалізація носіїв заряду в квантових ямах, що відповідає значному збільшенню модуля хвильових функцій в цих ямах. Оскільки ефективні маси електронів та дірок значно більші за масу вільного електрона, а ширина квантових ям є достатньо великою (5 нм), то дискретні рівні енергії, що наближаються до дна зони провідності та стелі валентної зони, значно менші, ніж 1 еВ. Для збільшення енергії дискретних рівнів необхідно зменшити ширину квантових ям і зменшити ефективну масу носіїв заряду.

3.4. Висновки до третього розділу

Дослідження електролюмінісентних властивостей молекулярної TADF-сполуки (похідної карбазолу 4CzTPN-Ph), впровадженої в наноструктуровані гетероструктури різної архітектури, показали, що:

- OLED на основі системи «гість-господар», у якій емітер 4CzTPN-Ph легований у матрицю *mCBP*, демонструє низьку напругу включення (3,7 В) та стабільні світловипромінювальні характеристики в діапазоні густини струму до 50 мА/см², завдяки збалансованому захопленню зарядів на емітері. Максимальна яскравість сягає 1012 кд/м², а колірні координати у просторі CIE 1931 становлять (0,51; 0,38). Зміщення піка електролюмінесценції на 12 нм у короткохвильову область порівняно з максимумом у спектрі фотолюмінесценції тонкої плівки 4CzTPN-Ph (624 нм) зумовлене низькою полярністю *mCBP* ($\epsilon = 2,5$).

- Органічні світлодіоди з потрійним каскадом квантових ям, у яких ультратонкий емітер 4CzTPN-Ph товщиною 5 нм розташований між нанорозмірними шарами широкозонних органічних напівпровідників *mCBP* і TSP01, характеризуються вищими значеннями напруги включення — 5,6 В та 6,0 В відповідно. Нижчі максимальні значення зовнішнього квантового виходу (EQE) — 1,13% і 1,29% — у пристроях з квантовими ямами, спричинені наявністю глибоких пасток на інтерфейсних шарах потенціальної ями, що створює енергетичний бар'єр для зарядів і потребує підвищеної напруги живлення. Перевагою OLED з квантовими ямами є вузький спектр електролюмінесценції (FWHM = 70 нм) і вища стабільність порівняно з OLED на основі системи «гість-господар». Колірні координати (0,54; 0,35); (0,58; 0,33) відповідають вимогам RGB-систем щодо чистого червоного кольору згідно з міжнародним стандартом CIE 1931.

- Аналіз енергетичних рівнів у світловипромінюючій структурі з трьома квантовими ямами (однаковою товщиною 5 нм), проведений числовим методом розв'язку одномірного рівняння Шредінгера, показав розщеплення енергетичних рівнів на три підрівні, які є близькими між собою, і кожному з них відповідає своя ортогональна хвильова функція. Три найнижчі рівні для електронів і найвищі для дірок мають енергетичні відмінності менше ніж 0,01 еВ, що не суттєво впливає на спектр світловипромінюючих структур.

РОЗДІЛ IV. РОЗРОБЛЕННЯ ОРГАНІЧНОГО ФОТОПРИЙМАЧА ДЛЯ РЕЄСТРАЦІЇ СИГНАЛІВ НИЗЬКОЇ ІНТЕНСИВНОСТІ В БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ СПЕКТРА НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ АНТРАХІНОНУ З ГЕТЕРОДОНОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ

Детектування ближнього інфрачервоного (NIR) випромінювання відіграє ключову роль у різних сферах науки і техніки, зокрема в біомедичних дослідженнях, системах нічного бачення, оптичному зв'язку та екологічному моніторингу [242]. Традиційно детектори ближнього інфрачервоного діапазону виготовляються на основі неорганічних напівпровідникових плівкових матеріалів: кремній, напівпровідники типу $A^{III}B^V$, оксиди металів і напівпровідникові сплави (Si, Ge та InGaAs). Технологія виготовлення таких детекторів ґрунтується на високотемпературних методах епітаксiального росту [243]. Однак, враховуючи внутрішні недоліки, наприклад, високу крихкість і складний процес виробництва, неорганічні фотодетектори обмежені в гнучкості застосувань і економії коштів. Крім того, через широкосмугове поглинання неорганічних напівпровідників, для цих приладів недоступне спектрально селективне детектування без приєднаних оптичних фільтрів [244].

Для вирішення зазначених проблем дослідження та виготовлення фотодетекторів на основі органічних напівпровідників набули значного масштабу. Завдяки перевагам широкого діапазону регульованих фотоелектричних властивостей, простоті виготовлення (термовакуумним нанесенням та центрифугуванням) і чудовій механічній гнучкості, фотодетектори на основі органічних напівпровідників привернули широку увагу як багатообіцяючі базові прилади в системах оптичного та NIR зондування. Для органічних NIR-приладів існує можливість формування на великій площі з використанням низькотемпературних методів осадження, зокрема на гнучких підкладках. При цьому собівартість таких NIR-детекторів є значно нижчою від традиційних [245].

Технологічно органічні інфрачервоні детектори в основному відрізняються від органічних детекторів оптичного діапазону наявністю функціональних шарів

на основі органічних напівпровідників та полімерів з високою чутливістю до NIR-діапазону. Оскільки NIR-фотони мають меншу енергію порівняно з видимим світлом, їхнє ефективне поглинання та перетворення у електричний сигнал вимагає використання функціональних матеріалів з відповідним енергетичним спектром і високою квантовою ефективністю [246]. В значній мірі оптичні та електричні властивості функціональних шарів інфрачервоних детекторів, наприклад, поглинання світла в NIR діапазоні, рухливість носіїв тощо, можна легко налаштувати за допомогою підбору органічних матеріалів. Тому вибір та комплексне дослідження новосинтезованих органічних напівпровідників та систем на їх основі, чутливих до NIR випромінювання, є одним із перспективних напрямів розвитку нанотехнології в галузі NIR - сенсорики [247, 248].

З цією метою, досліджено термічні, електрохімічні, фотоелектричні та фотофізичні властивості, проаналізовано ІЧ-спектри трьох новосинтезованих сполук з так званою "квазіортогональною" архітектурою A-D-D' (де взаємодії донор-акцептор (D-A) опосередковуються додатковим донорним компонентом), які містять різні донорні (D) фрагменти та акцепторну (A) частину на основі антрахінону: 2-(3',6'-ди-*трет*-бутил-9*H*-[3,9'-бікарбазол]-9-іл)антрацен 9,10-діон (AnCzDCz), 2-(3-(2,7-ди-*трет*-бутил-9,9-диметилакридин-10)(9*H*)-іл)-9*H*-карбазол-9-іл)антрацен-9,10-діон (AnCzAc) та 2-(3-(10*H*-феноксазин-10-іл)-9*H*-карбазол-9-іл)антрацен-9,10-діон (AnCzPO), структурні формули і молекулярні маси яких наведені на Рис.4.1.

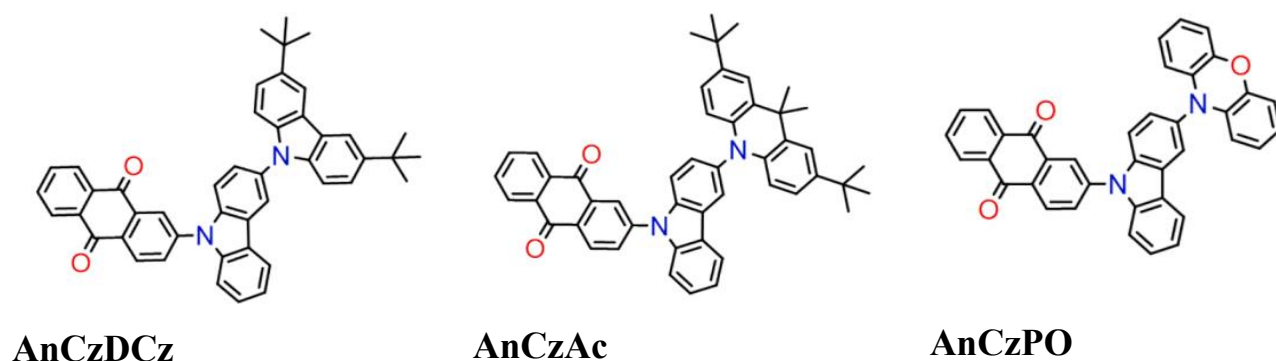


Рис 4.1. Хімічні структури новосинтезованих напівпровідників на основі антрахінону.

На основі проведених комплексних досліджень спектральними та теоретичними методами оптичних властивостей сполуки AnCzPO було виготовлено два типи фотоприймачів для реєстрації сигналів низької інтенсивності в NIR-області спектра, а також проаналізовано фотопровідність кожного з них.

4.1. Порівняльний аналіз теоретично розрахованих ІЧ-спектрів AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO з експериментальними FTIR-спектрами

З метою ідентифікації функціональних груп у молекулі (C=O, N-H, C≡C, O-H та ін.); аналізу молекулярної структури, зокрема взаємодії між молекулярними фрагментами; вивчення внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних взаємодій (водневих зв'язків, конформаційних змін); оцінки впливу молекулярної будови на спектральні характеристики сполук та оптимізації їх геометрії, а також валідації результатів квантово-хімічних розрахунків проводили порівняння експериментальних та теоретично розрахованих інфрачервоних спектрів для досліджуваних сполук. Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія є одним із основних методів аналізу структури органічних сполук. Вона ґрунтується на поглинанні молекулами випромінювання в ІЧ-діапазоні електромагнітного спектра (від ~4000 до 400 см⁻¹ або від 2500 нм до 250 нм), що відповідає енергіям коливальних і обертальних переходів.

Для інтерпретації ІЧ-спектрів трьох новосинтезованих сполук AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO було проведено оптимізацію їхньої геометрії шляхом глобального пошуку мінімуму на багатовимірній поверхні потенційної енергії (Multidimensional Potential Energy Surface, MDPES). Структури ядерних положень у досліджуваних молекулах оптимізовано на основі розрахунку електронної густини в межах теорії функціонала густини (DFT) із використанням функціонала B3LYP та базисного набору 6-31G(d,p) [249–253]. Для критичного порівняння також використовувався функціонал CAM B3LYP [254]. Початкові геометрії молекул були отримані квантово-хімічним методом напівемпіричного самоузгодженого поля PM3 (Parameterized Model 3).

Використовуюючи силове поле знайденої MD PES для оптимізованих геометрій, були розраховані теоретичні ІЧ-спектри досліджуваних сполук для всіх нормальних мод, які підлягали детальному аналізу. Коливальні частоти (хвильові числа) та відповідні інтенсивності ІЧ-поглинання були визначені в межах того ж DFT-підходу шляхом обчислення градієнтів загальної енергії, дипольних моментів та силових констант. Виявлено, що отримані коливальні частоти усіх нормальних мод є дійсними, що підтверджує досягнення істинного мінімуму на поверхні потенційної енергії MD PES. Знання всіх коливальних рухів у синтезованих сполуках забезпечує впевненість у передбаченні псевдо-ефекту Яна-Теллера, який викликає спотворення в геометрії електронних станів. Цей аналіз пояснює результати оптимізації геометрії у збуджених синглетному S_1 і триплетному T_1 станах, а також шляхи їхніх вібраційних та спін-вібраційних збурень. Така інформація є надзвичайно важливою для фотофізики ближнього ІЧ-діапазону, включаючи фотопровідність нових матеріалів у NIR-області.

Порівняння теоретично розрахованих за методом DFT ІЧ-спектрів із експериментальними спектрами поглинання показало дуже добру відповідність з урахуванням невеликої поправки на масштабування. Найкраще узгодження між експериментальними та розрахованими інфрачервоними спектрами досягається шляхом застосування трьох окремих масштабних коефіцієнтів для різних типів коливань. Зокрема, для високочастотного діапазону валентних коливань C–H використовувався коефіцієнт 0,950, для валентних коливань C=C та C–N – 0,97, а для решти ІЧ-спектра (переважно деформаційних коливань СН-груп і коливань скелета ароматичного кільця) – 0,98. Масштабні коефіцієнти визначалися як відношення експериментально спостережених та розрахованих частот за допомогою DFT, усереднених для всіх смуг поглинання у відповідному діапазоні спектра. Варто зазначити, що подібні масштабні коефіцієнти часто використовуються і в інших дослідженнях для відповідних областей ІЧ-спектрів.

Теоретично передбачені ІЧ-спектри досліджуваних молекул були згенеровані за допомогою пакета GaussView 6.0, використовуючи вибрану напівширину 8 cm^{-1} та функцію розподілу Лоренца. Якісний аналіз нормальних мод коливань у

власній системі коливальних координат проведено за допомогою анімаційного інструменту програми Chemcraft, що забезпечує візуалізацію розрахованих коливань.

Квантово-хімічні розрахунки електронної структури та коливальних рухів виконано з використанням програмного пакета Gaussian-09.

Для експериментального отримання ІЧ-спектрів використовували Фур'є-спектрометр Bruker VERTEX 70 FT-IR, що забезпечує високу чутливість і роздільну здатність. Тверді зразки змішували з бромідом калію (KBr) і пресували у вигляді таблетки. Вимірювання здійснювали шляхом опромінення зразка ІЧ-випромінюванням, після чого детектор реєстрував інтенсивність поглинання на різних частотах. Отримані спектри подавали у вигляді залежності коефіцієнта пропускання або поглинання від хвильового числа (cm^{-1}), аналізували положення і інтенсивність піків для визначення відповідних коливальних мод та порівнювали з теоретичними розрахунками.

Таким чином, на основі оптимізованої геометрії були розраховані ІЧ-спектри AnCzDCz, AnCzAc і AnCzPO та порівняні з експериментальними FTIR-спектрами (Рис. 4.2, 4.3). Ідентифікація вибраних смуг у спектрах ІЧ-поглинання цих сполук наведено в Таблиці 4.1.

У розрахованих спектрах (Рис. 4.3) поглинання валентних коливань ароматичних кілець $=\text{C}-\text{H}$ проявляється у вигляді складної смуги в діапазоні $3070-3027 \text{ cm}^{-1}$, де пік при 3063 cm^{-1} відповідає симетричним коливанням $=\text{C}-\text{H}$ зв'язків фенільних кілець у в антрахіноновому фрагменті (експериментально також 3063 cm^{-1}). Загальна інтенсивність асиметричних $=\text{C}-\text{H}$ коливань вища для сполуки AnCzPO порівняно зі сполуками AnCzDCz і AnCzAc завдяки ІЧ-смугі при 3055 cm^{-1} , що спостерігається для феноксазинового фрагмента (Таблиця 4.1, Рис. 4.2, криві 5, 6). Більш інтенсивну смугу поглинання поблизу 2960 cm^{-1} у розрахункових та експериментальних спектрах сполуки AnCzDCz та при 2968 cm^{-1} сполуки AnCzAc можна пояснити впливом асиметричних валентних коливань метильних груп (Таблиця 4.1, Рис. 4.2, криві 1–4). Симетричні валентні коливання метильних груп $\text{C}-\text{H}$ утворюють слабші смуги в діапазоні

2903–2884 cm^{-1} (Рис. 4.2). Розраховані області поглинання валентних коливань ароматичних кілець $=\text{C}-\text{H}$, асиметричних і симетричних коливань метильних груп молекул AnCzDCz , AnCzAc і AnCzPO відповідають частотам характерних груп і добре узгоджуються з експериментальними даними (Таблиця 4.1, Рис. 4.2).

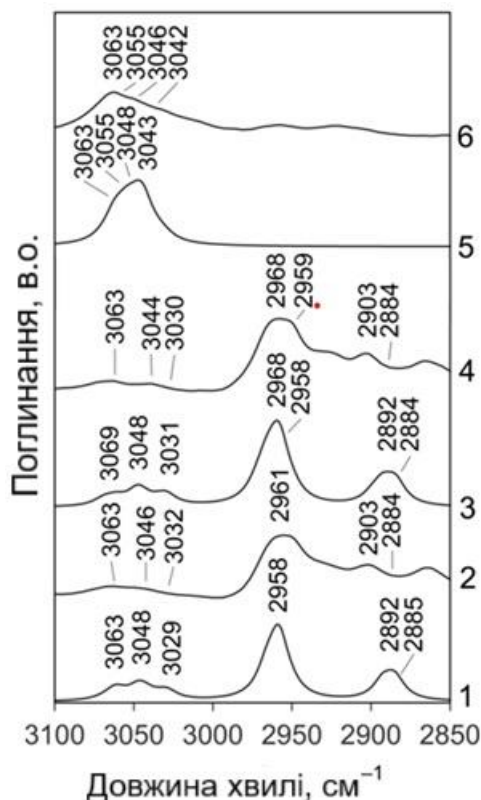


Рис. 4.2. ІЧ-спектри поглинання сполук AnCzDCz , AnCzAc та AnCzPO у високочастотному діапазоні ($3100\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$): криві 1, 3, 5 – теоретично розраховані ІЧ-спектри у вакуумі, а криві 2, 4, 6 – експериментальні ІЧ-спектри відповідно для сполук AnCzDCz , AnCzAc та AnCzPO .

Розраховані ІЧ-спектри досліджуваних сполук у середньочастотному діапазоні ($1750\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) для антрахінонової групи показують смугу поглинання $\text{C}=\text{O}$ з інтенсивністю вище середньої при 1685 cm^{-1} (експериментально 1676 cm^{-1}). Теоретична смуга ІЧ-діапазону незначно розділена на «протифазний» і «синфазний» режими $\text{C}=\text{O}$. Через розширення ліній два піки зливаються в асиметричний контур смуги, оскільки «протифазне» поглинання значно інтенсивніше, ніж «синфазне» $\text{C}=\text{O}$, згідно з розрахунками DFT (Таблиця 4.1). На Рис. 4.3 для узгодження розрахункового спектра з експериментальним ІЧ-спектром було обрано напівширину 8 cm^{-1} . «Синфазна» лінія $\text{C}=\text{O}$ була точно

розрахована при 1676 см^{-1} (як і в експерименті), що призвело до незначного розширення низькочастотного правого плеча, узгодженого з експериментальними даними (Рис. 4.3).

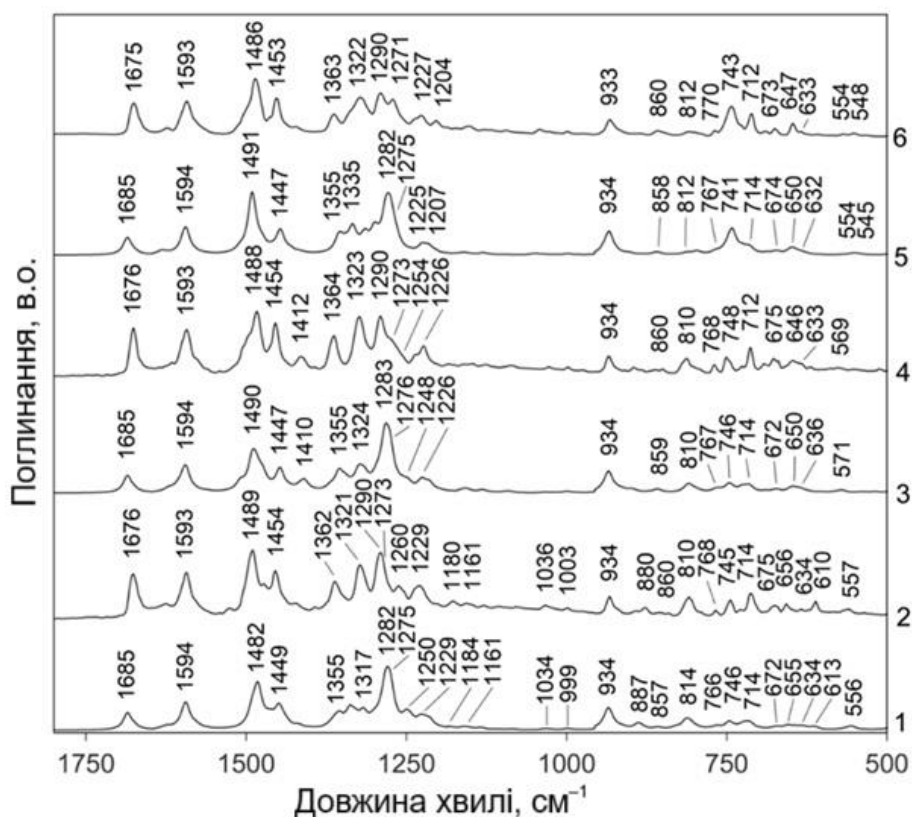


Рис. 4.3. ІЧ-спектри поглинання *AnCzDCz*, *AnCzAc* та *AnCzPO* в діапазоні $1700\text{--}500\text{ см}^{-1}$: криві 1, 3, 5 – теоретично розраховані ІЧ-спектри у вакуумі, а криві 2, 4, 6 – експериментальні ІЧ-спектри відповідно для сполук *AnCzDCz*, *AnCzAc* та *AnCzPO*.

ІЧ-смуги при 1594 см^{-1} (експериментальний результат 1593 см^{-1}) пов'язані із симетричними валентними коливаннями ароматичних зв'язків --C=C-- фенільних кілець антрацендіонового фрагменту (експериментально: 1588 см^{-1}). На них також впливають коливання C=O і C--C(O) у хіноновій частині молекули, завдяки чому їх інтенсивність вища порівняно з інтенсивністю смуги C=O (Таблиця 4.1). Експериментально спостережувана інтенсивна смуга поблизу 1490 см^{-1} відповідає асиметричним валентним коливанням ароматичних зв'язків --C=C-- , які виникають одночасно з асиметричними валентними коливаннями зв'язків C--N . Походження цієї смуги різне для різних сполук (Таблиця 4.1). Таким чином, проведені розрахунки демонструють, що максимальна інтенсивність (молярна інтегральна

інтенсивність певного коливального переходу в інфрачервоному спектрі, яка відображає, наскільки сильно певний зв'язок поглинає ІЧ-випромінювання (внаслідок зміни дипольного моменту молекули) валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ та $\text{C}-\text{N}$ для сполуки AnCzDCz спостерігається у карбазольному фрагменті ($I = 339$ км/моль), для AnCzAc – у ди-*трет*-бутил-диметилакридиновому фрагменті ($I = 210$ км/моль), а для AnCzPO у феноксазиновому фрагменті ($I = 630$ км/моль). Вищу інтенсивність цієї смуги в ІЧ-спектрі сполуки AnCzPO можна пояснити впливом асиметричних валентних коливань одинарних зв'язків $\text{C}-\text{O}$ оксазинового фрагмента. Коливання такого ж типу спостерігаються при частоті близько 1450 см^{-1} у карбазольному фрагменті всіх досліджених сполук (Таблиця 4.1, Рис. 4.2). Асиметричні валентні коливання між вуглецевими атомами подвійних зв'язків ($\text{C}=\text{C}$) типу Кекуле утворюють ІЧ-смуги середньої інтенсивності поблизу 1360 і 1320 см^{-1} . Однак, розрахована інтенсивність поглинання є нижчою за експериментально спостережувану. Смуги коливань Кекуле також мають вплив на валентні коливання $\text{C}-\text{N}$.

Таблиця 4.1. Ідентифікація основних смуг у ІЧ-спектрах поглинання сполук AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO. (Для кожного нормального коливання (описаного в першій колонці) представлені теоретичні та експериментальні ІЧ-дані наступним чином: у кожній колонці 2, 3, 4 перші два числа позначають розраховану частоту (см^{-1}) та інтенсивність (у дужках, км/моль); третє число (жирним шрифтом) - частоту експериментальних ІЧ-смуг (см^{-1}). Додаткові пояснення для деяких мод надають уточнення щодо хімічних груп).

Тип нормальних коливань	AnCzDCz	AnCzAc	AnCzPO
1	2	3	4
$\text{C}-\text{H}$ str., s., Антрахінон	3063 (15) 3063	3063 (15) 3063	3063 (15) 3063
$\text{C}-\text{H}$ str., as., Феноксазин	–	–	3055 (28) 3055
$\text{C}-\text{H}$ str., as.	3048 (26) 3046 Карбазол	3048 (20) 3044 Карбазол, Ди- <i>трет</i> -бутил- диметилакридин	3048 (31) 3046 Карбазол

1	2	3	4
=C–H str., as., Синфазні	3029 (35) 3032 Ди-трет- бутил-карбазол	3031 (30) 3030 Ди-трет-бутил- диметилакридин	–
–CH ₃ str., as.	–	2968 (70) 2968 Диметилпіридиновий фрагмент	–
–CH ₃ str., as.	2958 (134) 2961 Ди-трет- бутил-карбазол	2965 (39) 2959 Ди-трет-бутил- диметилакридин	–
–CH ₃ str., s.	2892 (48) 2903 Ди-трет- бутил-карбазол	2892 (50) 2903 Ди-трет-бутил- диметилакридин	–
–CH ₃ str., s., Протифазні	2885 (36) 2884 Праве плече, Ди-трет- бутил-карбазол	2884 (28) 2884 Праве плече, Ди-трет-бутил- диметилакридин	–
C=O str. Протифазні	1685 (214) 1676	1685 (216) 1676	1685 (221) 1675
C=O str. Синфазні	1675 (35) 1676	1675 (32) 1676	1675 (28) 1676
C=C str., s.	1594 (287) 1593	1594 (273) 1593	1594 (264) 1593
C=C str., as., C–N str., as.	1482 (339) 1489 Карбазол	1490 (210) 1488 Ди-трет-бутил- диметилакридин	1491 (630) 1486 Феноксазин
C=C str., as., C–N str., Карбазол	1449 (171) 1454	1447 (273) 1454	1447 (288) 1453
C=C str., as. типу Кекуле, C Антрахінон –N Карбазол str.	1355 (131) 1362	1355 (225) 1364	1355 (209) 1363
C=C str., as. типу Кекуле, Антрахінон, Карбазол, C Антрахінон –N Карбазол., str.	1317 (169) 1321	1324 (208) 1323	1315 (185) 1322
C–C(O) str., as., Хіноновий фрагмент	1282 (486) 1290	1282 (492) 1290	1282 (449) 1290
C–C(O)str., as., Хіноновий фрагмент	1275 (458) 1273 Праве плече	1275 (385) 1273 Праве плече	1275 (424) 1271 Праве плече

1	2	3	4
CH ₃ rock., =CH bend. В площині	1250 (128) 1260 Ди-трет- бутил-карбазол	1248 (65) 1254 Праве плече, Ди-трет-бутил- диметилакридин	–
=CH bend. В площині, C–N str.	1224 (59) 1229	1226 (120) 1226	1225 (100) 1227
Пульсаційні коливання фенільних кілець, Антрахінон, Протифазні	934 (71) 934	934 (94) 934	934 (103) 933
=CH bend. Поза площиною, as., Карбазол, Антрахінон	857 (9) 860	859 (9) 860	858 (12) 860
=CH bend. Поза площиною, s.	807 (22) 810	810 (24) 810	812 (9) 812
Коливання кільця поза площиною, s., Карбазол	766 (11) 768	767 (13) 768	767 (13) 770
=CH bend. Поза площиною, s., Карбазол	746 (35) 745	746 (36) 748	747 (35) 743
Коливання кільця поза площиною, s., Феноксазин	–	–	741 (96) 743
Коливання кільця поза площиною, Антрахінон	714 (25) 714	714 (23) 712	714 (22) 712
Коливання кільця поза площиною, s., Антрахінон, Синфазні	672 (12) 675	672 (12) 675	674 (9) 673
Коливання кільця поза площиною, s., Ди-трет-бутил- карбазол, протифазні	655 (12) 656	–	–
Коливання кільця поза площиною, s., Карбазол, Синфазні	–	650 (17) 646	650 (24) 647
Деформація кілець в площині, Карбазол, Антрахінон	634 (9) 634	636 (8) 633 Праве плече	632 (7) 633 Праве плече
Торсійні коливання кілець у площині, CH ₃ торсійні коливання, Ди- трет-бутил- диметилакридин	–	571 (11) 569	–

1	2	3	4
Коливання кільця поза площиною, Антрахінон, Карбазол	556 (18) 557	–	554 (5) 554

Абревіатури: str. – розтягнення зв'язку; bend. – згинальні деформаційні коливання; s. – симетричні та as. – асиметричні коливання. Частоти, розраховані за методом DFT, були скориговані з використанням таких масштабних коефіцієнтів: для височастотного діапазону валентних коливань C–H використовувався коефіцієнт 0,950; коефіцієнт 0,97 – для валентних коливань C=C і C–N; коефіцієнт 0,98 – для решти ІЧ-спектру (здебільшого це згинальні коливання СН і деформаційні коливання кільця).

Найінтенсивніша експериментально спостережувана смуга при 1290 см^{-1} із правим плечем при 1273 (або 1271) см^{-1} пов'язана з асиметричними валентними коливаннями C–C(O) у хіноновій частині антрахінонового фрагмента. Маятникові коливання метильних груп утворюють слабку експериментальну ІЧ-смугу при 1260 см^{-1} (розраховано: 1250 см^{-1}) у сполуці AnCzDCz, а також менш виражене праве плече при 1254 см^{-1} (розраховано: 1248 см^{-1}) із максимумом при 1290 см^{-1} в ІЧ-спектрі AnCzAc. Правильна ідентифікація цієї смуги підтверджується її відсутністю в ІЧ-спектрі сполуки AnCzPO, оскільки ця сполука не містить метильних груп.

Ароматичні згинальні коливання =CH в площині, за розрахунками, з'являються в діапазоні $1300\text{--}999\text{ см}^{-1}$. Слабку смугу в експериментальному та розрахунковому ІЧ-спектрах усіх сполук при 934 см^{-1} для всіх досліджуваних сполук пояснюють «дихальними» (пульсаційними) коливаннями фенільних кілець антрахінонової частини. Слабкі експериментальні та розраховані ІЧ-смуги поблизу 860 , 810 і 745 см^{-1} належать до позаплощинних ароматичних деформаційних коливань =CH. Смуги поблизу 770 , 714 , 675 , 650 і 555 см^{-1} ідентифіковані як позаплощинні коливання фенільних кілець. Смуга при 634 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням фенільних кілець у площині (Таблиця 4.1, Рис. 4.3). Позаплощинна смуга коливань фенільних кілець у феноксазиновому фрагменті сполуки AnCzPO, розрахована при 741 см^{-1} , накладається на слабшу смугу при 747 см^{-1} , яка відповідає симетричним позаплощинним коливанням =CH у карбазольному фрагменті. Результируюча смуга в експериментальному спектрі спостерігається при 743 см^{-1} .

Отже, на основі аналізу проведених розрахунків і експериментальних досліджень, можна зробити висновок, що теоретично розраховані ІЧ-спектри досліджуваних молекул добре узгоджуються з експериментальними даними для синтезованих сполук. Своєю чергою, це підтверджує коректність теоретичних розрахунків та їх відповідність експериментальним спектральним характеристикам.

4.2. Термічні, електрохімічні та фотоелектричні властивості сполук AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO

Термічну стабільність новосинтезованих сполук досліджували методом термогравіметричного аналізу (ТГА) з метою визначення зміни маси зразка залежно від температури та часу відповідно до методики, описаної в розділі 2.2. Значення температури 5% втрати маси (T_d) для сполук AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO становлять 386 °C, 396 °C та 374 °C відповідно (Рис. 4.4а, Таблиця 4.2). Найвищу термічну стабільність похідної AnCzAc можна пояснити його найбільшою молекулярною масою.

Для дослідження морфологічних переходів новосинтезованих сполук використовували метод диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), основи якого описані в розділі 2.2. В результаті повторного сканування виявлено, що всі сполуки здатні утворювати молекулярні скла з температурами склування (T_c) у діапазоні від 145 °C (для AnCzAc та AnCzPO) до 169 °C для сполуки AnCzDCz (Рис. 4.4б, Таблиця 4.2). Для всіх досліджених сполук не було зафіксовано проявів плавлення або кристалізації.

Електрохімічні властивості трьох похідних антрахінону оцінювали за допомогою циклічної вольтамперометрії (CV) відповідно до методики, описаної в розділі 2.3. Окисно-відновні властивості досліджуваних сполук вимірювали за допомогою триелектродної системи зі скловуглецевим електродом. Вимірювання для розчинів проводили у безводному деоксигенованому дихлорметані зі швидкістю сканування 100 мВ/с. Гексафторфосфат тетра-*n*-бутиламонію (TBAFP6) використовувався як допоміжний електроліт, а окисно-відновна пара

фероцен/фероценій (Fc/Fc⁺) - як стандарт для калібрування електрода порівняння (Ag/Ag⁺).

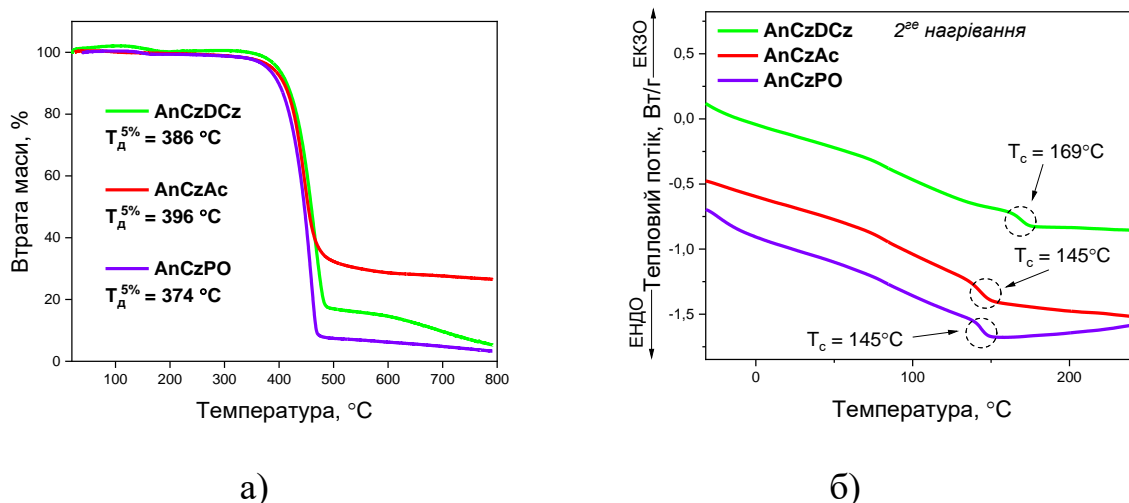


Рис. 4.4. Криві ТГА (а) і ДСК (б) сполук AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO.

Циклічні вольтамперограми сполук наведені на Рис. 4.5а, а дані узагальнені в Таблиці 4.2. При анодному скануванні сполуки AnCzDCz, AnCzAc і AnCzPO продемонстрували поодинокі зворотні піки окиснення у вибраному вікні потенціалу зі значеннями початку першої хвилі окиснення ($E_{\text{ок}}^{\text{onset}}$) 0,56, 0,3 і 0,27 В, відповідно.

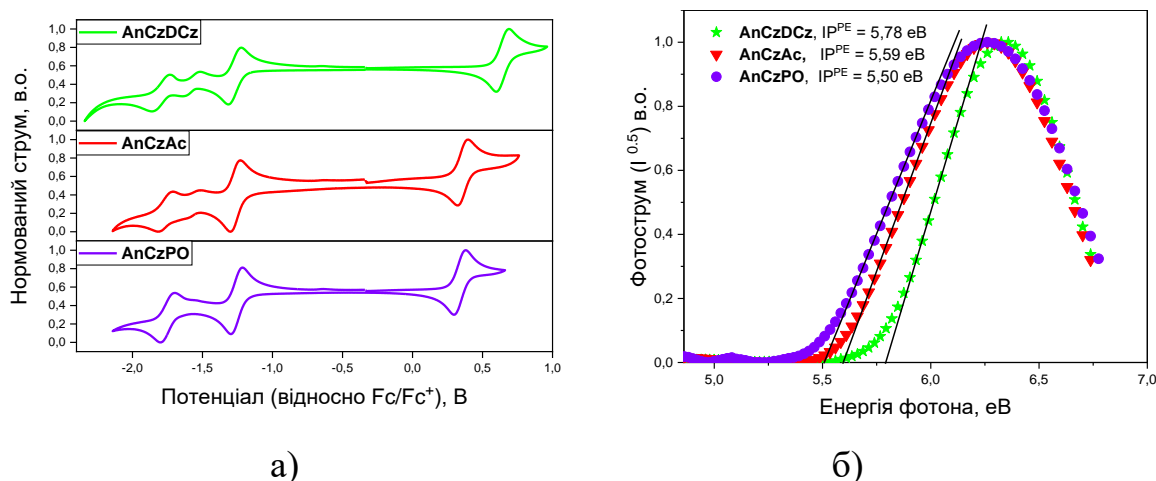


Рис. 4.5. Циклічні вольтамперограми розчинів сполук AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO (а). Спектри фотоелектронної емісії плівок сполук AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO (б).

При катодному скануванні новосинтезовані напівпровідники демонстрували складну електрохімічну поведінку, характерну для антрахінонвмісних сполук з кількома оборотними піками відновлення. Перший пік при нижчих потенціалах пояснюється утворенням напівхінонового радикального аніона, а другий пік при вищому потенціалі вказує на утворення дианіону гідрохінону. Відомо, що електровідновлення сполук на основі антрахінону включає оборотний процес двоелектронного переносу завдяки наявності двох карбонільних фрагментів у структурі антрахінону [255]. Для сполук AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO значення початку першого піку відновлення ($E_{\text{відн}}^{\text{onset}}$) становили -1,38, -1,35 та -1,34 В відповідно.

За результатами CV вимірювань також розраховали ширину забороненої зони (E_G^{CV}), потенціал іонізації (IP^{CV}) та енергію спорідненості до електрона (EA^{CV}) з використанням формул (2.2), (2.3) і (2.4) відповідно. Розраховані значення IP^{CV} сполук AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO становили 5,66 еВ, 5,4 еВ і 5,37 еВ, а відповідні значення EA^{CV} рівні 3,72, 3,75 та 3,76 еВ. Всі дані вимірювань і обчислень на їх основі наведені в Таблиці 4.2. Незначну різницю в EA^{CV} приблизно 0,04 еВ можна пояснити більшою електронодонорною здатністю феноксазину порівняно з акридином і карбазолом. Електронодонорні замісники, приєднані до положення С-2 антрахінонового кільця, мають незначний вплив на розташування анодних хвиль, оскільки в цьому положенні не можуть утворюватися водневі зв'язки з сусіднім атомом кисню [256].

Таблиця 4.2. Термічні, електрохімічні та фотоелектричні характеристики сполук AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO.

Сполука	T_d , °C	T_c , °C	$E_{\text{ок}}^{\text{onset}}$, eV	$E_{\text{відн}}^{\text{onset}}$, eV	IP^{CV} , eV	EA^{CV} , eV	E_G^{CV} , eV	$IP^{\text{ФЕ}}$, eV
AnCzDCz	386	169	0,56	-1,38	5,66	3,72	1,94	5,78
AnCzAc	396	145	0,3	-1,35	5,4	3,75	1,65	5,59
AnCzPO	374	145	0,27	-1,34	5,37	3,76	1,61	5,50

T_d – температура 5% втрати маси, визначена з кривих ТГА, T_c – температура склування, оцінена за допомогою ДСК з другого нагрівального сканування, $E_{\text{ок}}^{\text{onset}}$ – початкове значення першої окиснювальної хвилі, $E_{\text{відн}}^{\text{onset}}$ – початкове значення першої хвилі відновлення, IP^{CV} – значення потенціалу іонізації, EA^{CV} – значення енергії спорідненості до електрона, E_G^{CV} – значення ширини забороненої зони, $IP^{\text{ФЕ}}$ – значення потенціалу іонізації, отримане за допомогою фотоелектронної емісійної спектроскопії.

Як видно, зі всієї серії досліджуваних сполук феноксазинвмісна похідна AnCzPO продемонструвала найнижчий потенціал іонізації через найбільшу електронодонорну здатність феноксазинового фрагмента порівняно з акридиновими та карбазольними фрагментами. Для порівняння, значення $IP^{ФЕ}$ були отримані за допомогою фотоелектронної емісійної спектроскопії (ФЕ) (Рис. 4.5б, Таблиця 4.2). Детальна інструкція і прилади для проведення вимірювань описані у п. 2.3. Фотострум (що впливає на $\frac{dU}{dt}$) залежить від енергії фотонів падаючого світла ($h\nu$). Енергія початкової фотогенерації носіїв заряду ($IP^{ФЕ}$), була визначена як точка перетину екстрапольованої лінійної ділянки залежності $(\frac{dU}{dt})^{\frac{1}{2}} = f(h\nu)$ з віссю $h\nu$. Значення $IP^{ФЕ}$, отримані для твердих плівок сполук AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO (5,78 еВ, 5,59 еВ і 5,50 еВ відповідно), були дещо вищими, ніж оцінені для розчинів за допомогою циклічних вольтамперометричних вимірювань через міжмолекулярні взаємодії у твердому стані, що потребують більшої енергії для видалення електрона з молекули.

4.3. Фотофізичні властивості новосинтезованих сполук AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO

Дослідження фотофізичних властивостей новосинтезованих сполук та молекулярних сумішей на їхній основі в ультрафіолетовій, видимій та ближній ІЧ-області спектра проводили з метою розуміння їхньої оптичної поведінки, механізмів перенесення заряду та потенційного застосування в оптоелектронних пристроях. Аналіз спектрів поглинання AnCzDCz, AnCzAc і AnCzPO в розчинах, тонких плівках та їхніх молекулярних сумішах дозволяє оцінити вплив молекулярної агрегації, процесів перенесення заряду та середовища на їхні оптичні характеристики. Отримані результати є ключовими для подальшого вдосконалення цих сполук та оптимізації їхніх властивостей для практичного використання в приладах наноелектроніки.

Спектри поглинання в ультрафіолетовій, видимій і ближній інфрачервоній областях для AnCzD' - сполук

Для проведення експериментальних вимірювань було підготовлено зразки. Тонкі чисті плівки виготовляли шляхом нанесення крапель розчинів сполук у тетрагідрофурані (2 мг/мл) на попередньо очищені кварцові підкладки. Плівки молекулярних сумішей сполук серії AnCzD' з 4,4',4"-трис(карбазол-9-іл)трифеніламіном (ТСТА) отримували методом центрифугування. Для їх приготування розчини AnCzD'-сполук і ТСТА у тетрагідрофурані (концентрація 2 мг/мл) змішували у масовому співвідношенні 20% : 80%, підбраному експериментально. Тетрагідрофуран (ТНФ) використовували як розчинник завдяки його високій розчинній здатності для як донорних, так і акцепторних органічних сполук, що забезпечує однорідність молекулярних сумішей. Крім того, його помірна полярність сприяє стабільному розчиненню компонентів без значного впливу на внутрішньомолекулярні взаємодії. Суміші перемішували при 40 °С протягом 20 хв, фільтрували та змішували у заданому співвідношенні. Після нанесення всі плівки сушили при кімнатній температурі протягом 24 годин.

Спектри поглинання синтезованих молекул AnCzD' у розчинах толуену, тонких плівках та їх молекулярних сумішей з ТСТА, які реєстрували за допомогою спектрометра AvaSpec StarLine (робочий діапазон 200 - 1100 нм), наведені на Рис. 4.6. Спектрофотометр ULAB 108UV використовували для запису спектрів поглинання в UV-видимій та ближній ІЧ областях (Рис. 4.7). Спектри поглинання зразків у ближньому інфрачервоному діапазоні з перетворенням Фур'є (FT-NIR) записували на спектрометрі Spectrum Two (PerkinElmer, Великобританія) за допомогою передавача при кімнатній температурі (Рис. 4.8). Спектри (64 сканування на спектр) зразків збирали в ближньому інфрачервоному діапазоні хвильових чисел від 10000 до 4000 cm^{-1} (від 1000 нм до 2500 нм), зі спектральною роздільною здатністю 0,5 cm^{-1} . Для графічної інтерпретації спектрів використовувалося програмне забезпечення PerkinElmer Spectrum 10.

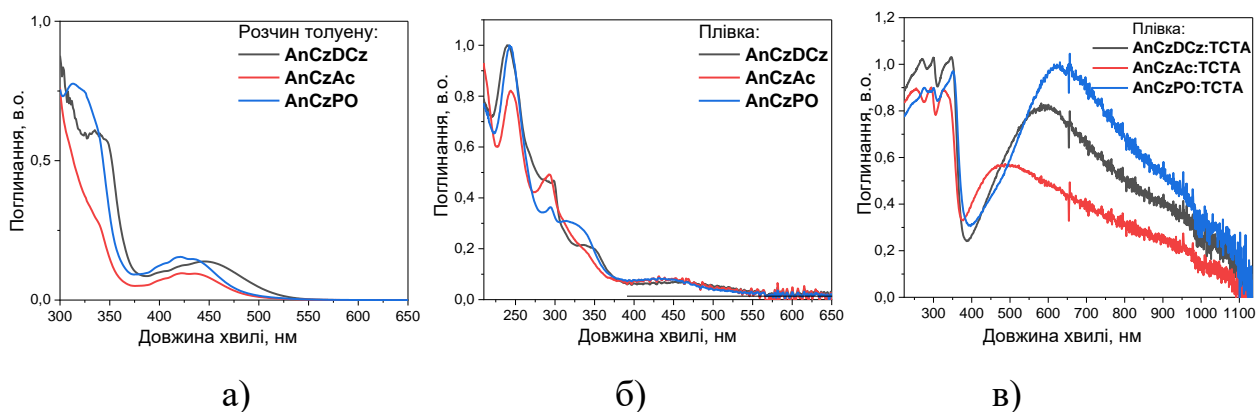


Рис. 4.6. *Спектри поглинання розчинів у толуені (а), чистих плівок (б) і плівок молекулярної суміші AnCzD':TCTA (в).*

Тонкі плівки всіх досліджуваних сполук демонструють слабе поглинання у червоній області спектра (600–650 нм), інтенсивність якого суттєво залежить від агрегатного стану зразка. Зокрема, у тонких плівках молекулярних сумішей з донорним компонентом, таким як 4,4',4''-трис(карбазол-9-іл)трифеніламін (ТСТА), інтенсивність поглинання у червоній області зростає, а також спостерігається поглинання у ближній інфрачервоній області (Рис. 4.7, 4.8). Ці спектральні особливості зумовлені перенесенням заряду (СТ), характерним для різних досліджуваних сполук, і, головним чином, пов'язані з перенесенням електронної густини від віддаленого донорного фрагмента D' до акцепторного антрахінонового фрагмента (детальний аналіз для AnCzPO наведено нижче).

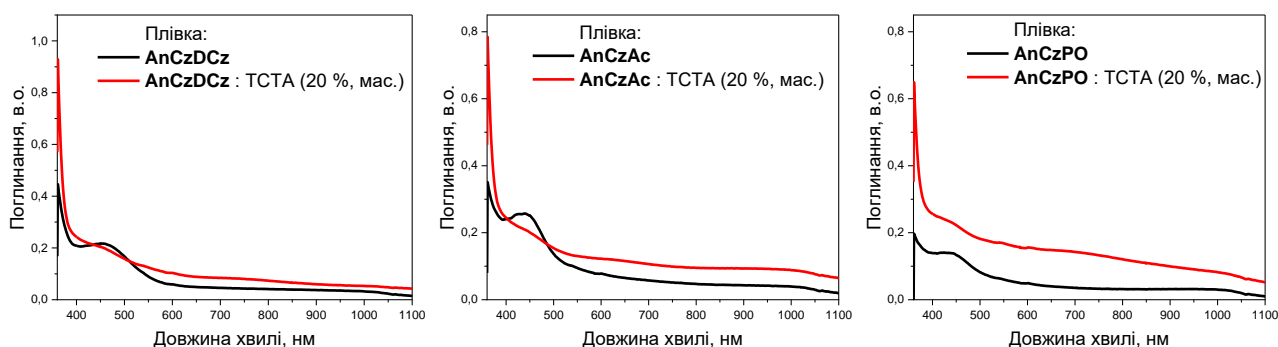


Рис. 4.7. *Спектри поглинання в UV-видимій та ближній ІЧ областях плівок чистих зразків AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO та їх молекулярних сумішей з ТСТА (20%: 80%) на кварцовій підкладці при кімнатній температурі на повітрі.*

Розрахунки методом збуджених станів у рамках теорії збурень на основі функціоналу густини (TD DFT) прогнозують появу слабких СТ-смуг поглинання в довгохвильовій області спектра з низькою інтенсивністю ($f \approx 0,0001$, де f - це сила осцилятора, параметр дипольного оптичного переходу, що визначає інтенсивність оптичної лінії) для всіх синтезованих молекул серії AnCzD' (Таблиця 4.3). Крім того, розрахунки TD DFT вказують на наявність інтенсивнішого поглинання внаслідок СТ для сполуки AnCzDCz у темно-червоній області (~690 нм), що відповідає зниженню енергетичного розриву між відповідними молекулярними орбіталями [257].

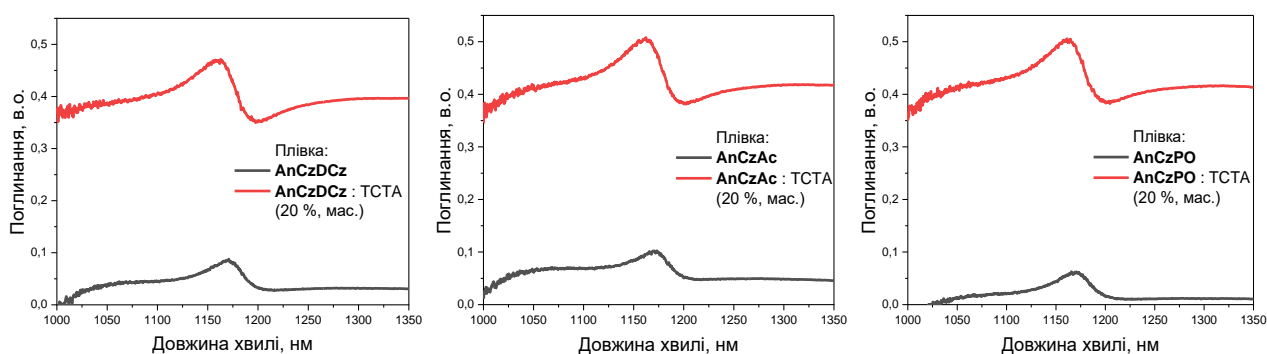


Рис. 4.8. *Спектри поглинання плівок чистих зразків AnCzDCz, AnCzAc, AnCzPO та їх молекулярних сумішей з TCTA (20%: 80%) на кварцовій підкладці в NIR-області.*

Важливо відзначити, що ці перехідні смуги проявляють сольватохромний ефект, який добре відтворюється у розрахунках TD DFT із використанням моделі поляризованого континууму (PCM), що враховує поляризаційні ефекти розчинника навколо молекул, які впливають на їх спектроскопічні характеристики [258]. Зокрема, для молекули AnCzPO передбачається, що її перший СТ-спектр у вакуумі, а також у розчинах толуолу та THF спостерігатиметься при 954, 875 та 821 нм відповідно [257], що підтверджує залежність положення спектральних максимумів від полярності середовища.

У видимій області спектра для всіх досліджуваних сполук спостерігаються широкі смуги поглинання, що починаються в діапазоні 550–570 нм (Рис. 4.6). Ці смуги відповідають перенесенню заряду (СТ) від донорного карбазольного

фрагмента (D) до основного акцепторного фрагмента антрахінону (A), які є близько розташованими в молекулярній структурі. Для сполуки AnCzPO ця смуга обумовлена переходом HOMO \rightarrow LUMO+1, що відповідає електронному збудженню між молекулярними орбіталями 143 і 145. Донорна орбіталь 143, яка локалізується переважно на карбазольному фрагменті (D), має часткову делокалізацію на акцепторне кільце антрахінону (Рис. 4.9). Це сприяє певному локальному збудженню всередині акцепторного фрагмента (A), що, в свою чергу, призводить до появи смуги поглинання при 520 нм. Така смуга має переважно СТ-природу типу D \rightarrow A, що пояснює її відносно високу інтенсивність ($f = 0,099$, Таблиця 4.3). Видиме СТ-поглинання поступово зміщується від червоної області до блакитної (Рис. 4.6), досягаючи довжин хвиль у межах 380–400 нм. У цьому діапазоні реалізуються кілька збуджених станів, що мають різну природу СТ-переходів. Зокрема, стани S₇ (416 нм) та S₈ (382 нм) демонструють помірну інтенсивність переходів (Таблиця 4.3), що вказує на складний характер міжфрагментного перерозподілу електронної густини у цих молекулах.

Аналіз електронної структури та спектральних характеристик збуджених станів молекули AnCzPO

Молекула AnCzPO виявила найкращі спектральні характеристики серед досліджених сполук завдяки збалансованій донорно-акцепторній архітектурі та оптимальному перенесенню заряду між її фрагментами. Для підтвердження отриманих експериментальних результатів та оцінки точності функціональних апроксимацій було проведено квантово-хімічні розрахунки, зокрема оптимізацію геометрії та аналіз електронних спектрів поглинання за допомогою методу TD DFT.

Для дослідження збуджених станів молекули AnCzPO було використано два обмінно-кореляційні функціонали: B3LYP та CAM-B3LYP, що дозволило оцінити надійність результатів у контексті функціонального наближення. Функціонал CAM-B3LYP застосовано для коригування недооцінки енергії обміну B3LYP на великих відстанях, що є важливим для молекул із значним перенесенням заряду.

Метод згладжування Кулона (Coulomb-attenuating method, CAM) поєднує гібридні характеристики B3LYP із довгостроковою поправкою на обмінний внесок Хартрі-Фока (HF exchange contribution) для великих міжелектронних відстаней. Це забезпечує більш точне моделювання ефектів перенесення заряду та покращує опис спектральних характеристик молекул, які містять довгі кон'юговані системи або донорно-акцепторні групи [254].

Результати оптимізації геометрії та молекулярних орбіталей основного стану показали, що структура молекули AnCzPO лише незначно залежить від вибору функціонала. Однак результати TD DFT-розрахунків електронних спектрів поглинання значно відрізняються для обох підходів (Таблиця 4.3, Таблиця 4.4). Модифікований функціонал CAM-B3LYP [254] не відтворює експериментальні спектри поглинання (Рис. 4.6): усі прогнозовані вертикальні синглет-синглетні переходи знаходяться в ультрафіолетовій області (Таблиця 4.4). У той же час класичний функціонал B3LYP [250] демонструє високу відповідність зі спектральними вимірюваннями в усьому діапазоні довжин хвиль, включаючи видиму та ближню інфрачервону області (Рис. 4.6, 4.7).

Таблиця 4.3. Розрахунок спектрів поглинання в UV-видимій області для AnCzPO в толуені за допомогою TD DFT B3LYP.

Стан	E, eV	λ , нм	f	Хвильова функція	λ , нм експеримент.
1	2	3	4	5	6
T ₁ CT(D'→A)	1,4171	874,9		0,71(144-145)	1170 ^{a)}
S ₁ CT(D'→A)	1,4172	874,8	0,0001	0,71(144-145)	600-650
T ₂ CT(D→A)	2,152	576,2		0,68(143-145) + +0,11(132-146)	
S ₂ CT(D→A)	2,353	527,0	0,0994	0,70(143-145)	550-450
T ₃ A	2,545	487,1		0,52(137-145) + +0,42(138-145)	
S ₃ CT(D'→A)	2,609	475,2	0,0009	0,71(144-146)	475
S ₄ CT(D→A)	2,740	452,6	0	0,70(141-145)	
S ₅ CT(D'→A)	2,901	427,7	0	0,70(142-145)	
S ₆ CT(D'→D)	2,962	418,6	0,0002	0,70(144-147)	400-420
S ₇ A _n D→A	2,978	416,3	0,0009	0,53(137-145) + +0,44(138-145)	400-420

1	2	3	4	5	6
S ₈ A _n →A _{π*}	3,240	382,7	0,0005	0,68(134-145) + +0,13(137-146)	375
S ₁₀ CT(D _A →A)	3,471	357,1	0,1386	0,69(143-146)	350-360
S ₁₁ CT(D _A →A)	3,641	340,0	0,0316	0,59(144-151- 0,37(144-150)	
S ₁₄ CT(D _A →A)	3,691	335,9	0,0103	0,57(135-145) + +0,28(139-145)	
S ₁₆ CT(D _A →A)	3,790	327,0	0,1174	0,65(136-145) + +0,22(133-145)	300
S ₂₀ A _n →A _{π*}	3,969	312,3	0,1863	0,61(133-145)- -0,22(136-145)	300

^{a)} 1210 нм отримано при оптимізованій геометрії стану T₁ AnCzPO; f – сила осцилятора.

Згідно з розрахунками (Таблиця 4.4), найнижчий синглетний стан S₁ (НОМО → LUMO) має характер ICT (D'-A) із енергією збудження 3,298 еВ, тоді як його триплетний аналог T₉ тієї ж природи також знаходиться в UV-області. Однак найнижчий стан T₁ переважно відповідає збудженню π→π* у антрахіноні; він має змішане походження A(π→π*) + (D→A) та енергію 2,7 еВ. Такі результати, отримані з використанням функціонала CAM-B3LYP, не відповідають реальним спектрам поглинання AnCzPO та його чутливості у NIR-області (Рис. 4.6, 4.7). Якби ці прогнози були коректними, можна було б очікувати фосфоресценцію, подібну до фосфоресценції антрахінонвмісних молекул. Однак синтезовані молекули не проявляють жодної люмінесценції. Навпаки, традиційний функціонал B3LYP демонструє високу узгодженість з експериментальними спектрами поглинання та фотопровідними характеристиками AnCzPO, що підтверджує його коректність для досліджуваних систем.

TD DFT-розрахунки молекули AnCzPO у толуені в межах підходу B3LYP (Таблиця 4.3) дозволяють інтерпретувати більшість характерних особливостей спектрів, наведених на Рис. 4.6. Перехід НОМО–LUMO в AnCzPO відповідає чистому перенесенню заряду від віддаленого донорного фрагмента D' (феноксазину) до антрахінону (акцептора). Для цієї молекули синглетний (S₁) і триплетний (T₁) стани, що характеризуються перенесенням заряду (CT), майже вироджені, що зумовлено значним просторовим розділенням НОМО та LUMO

(Рис. 4.9). У вакуумі вертикальний СТ-перехід для AnCzPO розрахований на 937,9 нм (T_1) та 937,8 нм (S_1). Для розчину толуену результати оптимізації наведено в Таблиці 4.3, де перші СТ-переходи демонструють зсув на 63 нм у короткохвильову область.

Таблиця 4.4. Результати TD DFT-розрахунків спектра поглинання AnCzPO у вакуумі з використанням функціонала CAM-B3LYP.

Стан	E, eV	λ , нм	f	Хвильова функція	R^a	E-M ^b
T_1 СТ(D'→A)	2,703	459	0	0,39(133-145)+0,36(143-145)		
S_1 СТ(D'→A)	3,298	384	0,0001	0,70(144-145)	0,1	90
T_2 СТ(D→A)	2,85	436	0	0,62(135-145)+0,22(132-146)		
S_2 СТ(D→A)	3,34	371	0,0124	0,61(135-145)	37,4	58,3
T_3 СТ(D'-A)	2,85	435		0,58(144-145)		
S_3 СТ(D'→A)	3,52	353	0,1320	0,61(143-145)+0,20(135-145)	3,2	90
T_4 (A-A*)	2,93	424		0,49(136-145)		
S_4 (A→A*)	3,616	343,1	0,0064	-0,62(132-145)	0,2	88,5
T_5 (A→A*)	3,08	402,2		-0,61(132-145)	14,3	42
S_5 СТ(D'→D)	3,913	317,1	0,0006	0,56(144-147)+0,31(144-151)	3,3	75,3

^aR – сила обертання електронного кругового дихроїзму (10^{-40} ерг·есу·см/Гаус);

^bE-M – кут електричного-магнітного моменту.

У Таблиці 4.3 цей перехід позначений як збуджений стан НОМО–LUMO (144–145). Молекулярна орбіталь (МО) 144 локалізована на площинному фрагменті феноксазину як π -хвильова функція НОМО у віддаленій частині D', тоді як орбіталь 145 повністю локалізована на площинному фрагменті антрахінону як π^* -хвильова функція LUMO відокремленого акцептора. Карбазольний фрагмент проявляє незначний вплив у МО 144, що зумовлено делокалізацією електронної густини в області атома C₁₇ у C–N-зв'язку. Це спричиняє появу ненульового дипольного моменту переходу, що відповідає смузі поглинання $S_0 \rightarrow S_1$ у AnCzPO. Прогнозована сила осцилятора цього переходу є мінімальною ($f = 0,0001$), що знаходиться на межі виявлення з урахуванням точності розрахунків (Таблиця 4.3).

Таким чином, смуга поглинання $S_0 \rightarrow S_1$ відповідає надзвичайно слабкому СТ-переходу в NIR-області (954 нм у вакуумі). Для розчину AnCzPO в толуені розрахунки демонструють значення 875 нм, а для THF – 821 нм. Сольватохромний зсув у THF є значно сильнішим порівняно з толуеном, що

узгоджується з природою СТ-переходу. Це слабке поглинання можна співвіднести з розмитими сигналами в далекій червоній області (600–670 нм), що знаходяться на рівні шуму спектра (Рис.4.6а).

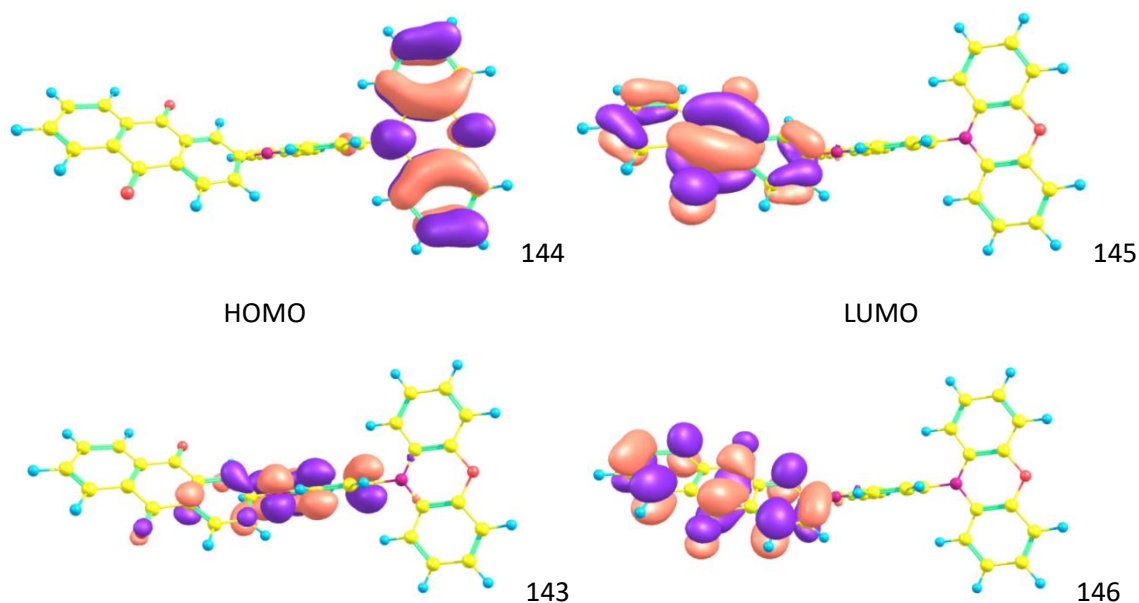


Рис. 4.9. Чотири граничні орбіталі молекули *AnCzPO*.

Основний стан S_0 характеризується постійним дипольним моментом 4,55 Дебая, тоді як у найнижчому триплетному стані (T_1) його значення зростає до 15,61 Дебая, зберігаючи той самий напрямок (від акцептора А до додаткового донора D' , що відповідає перенесенню заряду «мінус \rightarrow плюс»). Оптимізація структури за підходом UB3LYP підтверджує СТ-характер триплетного стану T_1 для *AnCzPO*, який відповідає збудженню $D' \rightarrow A$. Однак основна частина спінової густини в цьому стані локалізована на антрахіноновому фрагменті (1,44), тоді як феноксазиновий фрагмент містить лише 0,39 частки двох неспарених спінів. Розраховане вертикальне фосфоресцентне випромінювання ϵ при 1376 нм, а флуоресценція – при 1360 нм. Це випромінювання може проявлятися як слабкі довгохвильові компоненти люмінесценції, що відповідають переходам ($v' = 0$) \rightarrow ($v'' = 3-5$) між коливальними рівнями карбонільної групи ($C=O$). Для поглинання перехід $S_0 \rightarrow S_1$ очікується між розрахованими вертикальними переходами в геометріях S_0 і S_1 , що може пояснити спостережуване поглинання в ближньому

ГЧ-діапазоні (Рис. 4.6в). Слід зазначити, що розраховані геометрії T_1 і S_1 є подібними, оскільки ці стани представляють майже вироджені СТ-збудження.

Перехід $S_0 \rightarrow S_2$, який проявляється у видимій області спектра, є значно інтенсивнішим ($f = 0,099$) і, згідно з TD DFT-розрахунками, відповідає широкій смузі поглинання при 527 нм. Цей перехід зумовлений збудженням НОМО-1 \rightarrow LUMO (МО 143 \rightarrow МО 145) (Таблиця 4.3). В експериментально отриманому спектрі ця смуга відповідає області поглинання, що починається приблизно при 560 нм (Рис. 4.6а). МО 143 здебільшого локалізована на донорному фрагменті (D_π -МО у карбазолі), але також містить внесок від правого кільця антрахінонового фрагмента, включаючи $2p_\pi$ -АО на атомі кисню O_{38} та атомах вуглецю C_{20} , C_{14} , C_{15} (Рис. 4.10). МО 145 є майже чистою π^* -орбіталлю акцепторного фрагмента антрахінону. Двогранний кут між площинами донора (D) та акцептора (A) значно відхиляється від ортогонального положення ($C_{14}-C_{12}-N_9-C_{10} = -50.46^\circ$; Рис. 4.10), що сприяє певному спіросполученню між орбіталями D та A, помітному в МО 143 (Рис. 4.9). Це пояснює відносно високе значення дипольного моменту переходу для смуги $S_0 \rightarrow S_2$, яка в основному має СТ-характер між D і A, але також включає внесок локального збудження всередині антрахінонового фрагмента. Дипольний момент основного стану становить 4,06 Дебая; у оптимізованому триплетному стані T_1 він дорівнює 15,6 Дебая, що вказує на ІСТ-характер стану T_1 (Рис. 4.10).

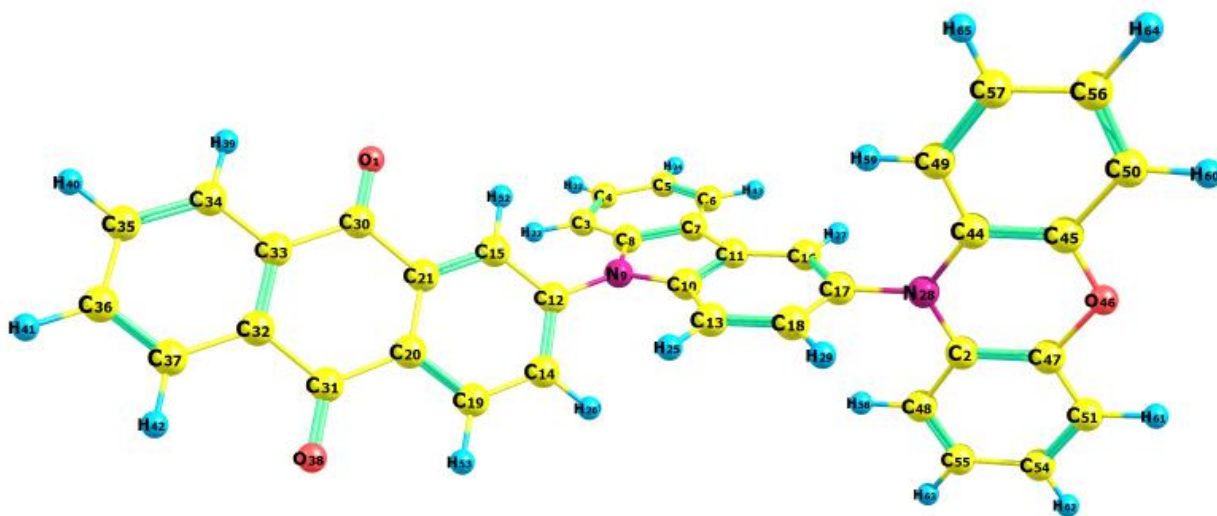


Рис. 4.10. Оптимізована структура молекули *AnCzPO* за методом DFT B3LYP (атомна нумерація, використана в програмі Gaussian 09).

Подібний тип поглинання в червоній області спектра спостерігається для всіх досліджуваних молекул, оскільки ця відносно інтенсивна широка смуга не залежить від допоміжного донорного фрагмента D' (збудження 143 → 145, Рис. 4.9). Довжина хвилі цього переходу майже незмінна для всіх сполук AnCzD' (~530 нм) і переважно відповідає СТ-переходу D–A від карбазольного фрагмента до антрахінону, хоча також містить внесок локального збудження в антрахіноновому фрагменті. У діапазоні 470–380 нм розрахунки прогнозують наявність шести синглет-синглетних переходів зі зменшенням інтенсивності (Таблиця 4.3).

Враховуючи результати Таблиці 4.3, інтенсивна смуга поглинання при 357 нм може бути інтерпретована як перехід до стану S₁₀, який відповідає конфігурації молекулярних орбіталей 143-146. Таким чином, перехід від основного стану S₀ до стану S₁₀ відповідає перенесенню заряду (СТ) типу донор-акцептор (D-A) з певною часткою локального збудження в антрахіноновому фрагменті. Це є причиною його відносно великої інтенсивності в спектрах поглинання (Рис. 4.6) та узгоджується з прогнозами TD DFT ($f = 0,138$, Таблиця 4.3). Сильне поглинання при 250 нм (Рис. 4.6) відповідає локальним $\pi \rightarrow \pi^*$ збудженням.

Таблиця 4.5. Порівняння TD DFT/B3LYP розрахунків спектрів поглинання AnCzPO у розчині толуену та у вакуумі.

Стан / Орбіталі	λ , нм (толуен)	λ , нм (вакуум)	f (в толуені)	f (у вакуумі)
S ₁ 144-145 ICT	874,8	953,7	0,0001	0,0001
S ₂ 143-145 D-A	527,0	520,4	0,0994	0,0802
S ₃ 144-146	475,2	507,2	0,0009	0,0011
S ₆ 144-147	418,6	426,4	0,0002	0,0001
S ₇ 137-145	416,3	419,6	0,0009	0,0008
S ₈ 134-145	387,2	385,0	0,0005	0,0004
S ₁₀ 143-146	357,1	357,0	0,138,6	0,1120
S ₁₁ 144-151 PO	340,0	341,2	0,0316	0,0309
S ₁₆ 136-145 An	327,1	323,9	0,1174	0,1138
T ₁ 144-145 ICT	874,9	953,9	0	0

Порівняння TD DFT-розрахунків для молекули AnCzPO у вакуумі та в розчинниках (Таблиця 4.5) свідчить про те, що найбільший сольватохромний ефект спостерігається для першої NIR-смуги поглинання, що пов'язана з довгим перенесенням заряду від феноксазинового (PO) до антрахінонового фрагмента (An). Видиме поглинання при 520 нм демонструє помірний сольватохромний зсув у розчинниках (Таблиця 4.5), що узгоджується з експериментальними даними.

Порівняння структури та спектрів поглинання в UV і видимій області для синтезованих молекул

Усі синтезовані молекули мають схожу архітектуру. Антрахіноновий фрагмент орієнтований під двограним кутом, який становить приблизно -50° відносно найближчої площини карбазолу. Карбазольна площина утворює двограний кут $89,9^\circ$ відносно феноксазинового фрагмента (Рис. 4.10) або інших площин D'. Єдиним винятком є молекула AnCzDCz. Для цієї сполуки двограний кут між площинами A та D є практично однаковим ($-49,83^\circ$), тоді як двограний кут між площинами D' та D ($<16-17-28-44$) значно відрізняється від ортогональності ($56,55^\circ$). Це спостереження можна пояснити тим, що фрагменти D та D' мають подібну природу, оскільки обидва є похідними карбазолу (Рис.4.11).

Спектр сполуки AnCzDCz відрізняється від спектру AnCzPO двома основними аспектами. НОМО (172 орбіталь) фрагмента D' значною мірою змішується з проміжним фрагментом D (Рис. 4.11). Це можна пояснити тим, що двограний кут між площинами фрагментів D і D' значно відрізняється від 90° , що сприяє σ - π -сполученню між двома карбазольними системами і формуванню більш копланарної структури D-D'. Це забезпечує краще змішування між їхніми найвищими зайнятими орбіталями.

Саме тому конфігурація найнижчого збудженого стану (172-173) призводить до утворення невідроджених станів S_1 і T_1 у червоній/ближній ІЧ-області для AnCzDCz. Розщеплення ΔE_{ST} становить 0,046 еВ (Таблиця 4.6). Це суттєво відрізняє характеристики молекул AnCzPO і AnCzDCz. LUMO (173 орбіталь на Рис. 4.11) сполуки AnCzDCz локалізована на антрахіноновому фрагменті, як і в

усіх інших синтезованих молекулах. Однак НОМО (172) є більш розсіяним порівняно з 144 орбіталлю в AnCzPO, яка локалізована на фрагменті D' (Рис. 4.9). Перехідний дипольний момент (TDM) для першої смуги поглинання значно вищий для AnCzDCz (Таблиця 4.6), ніж для AnCzPO (Таблиця 4.3).

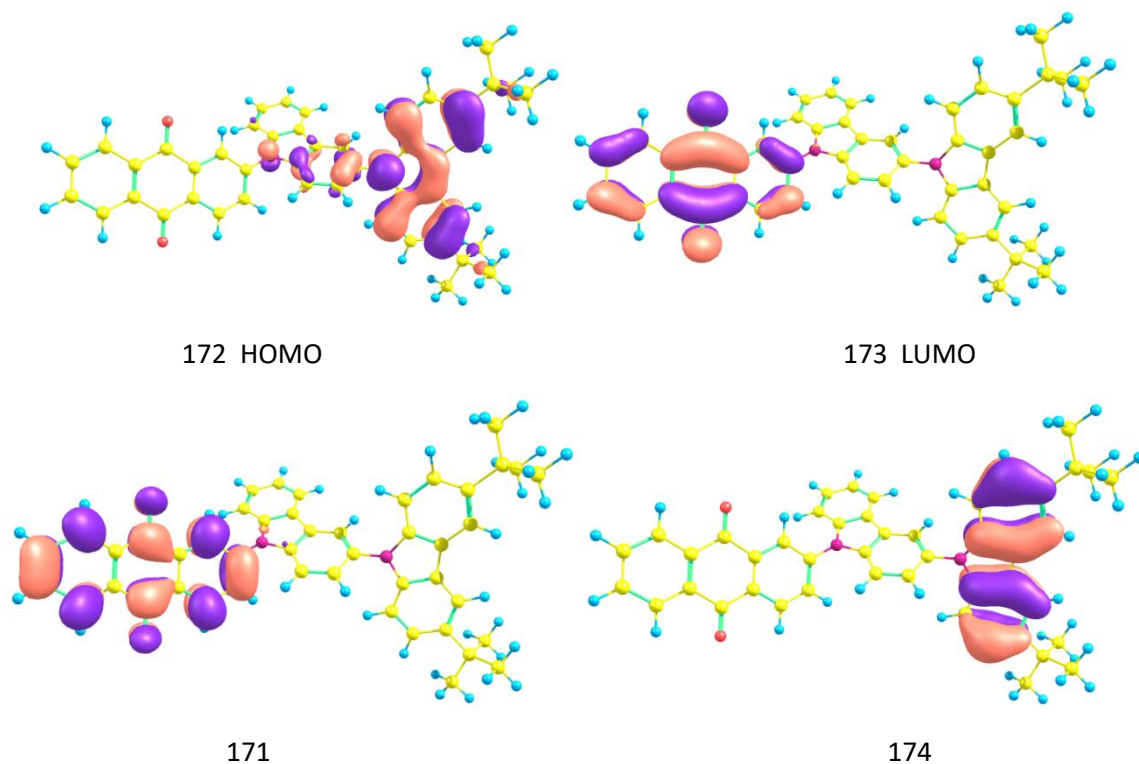


Рис. 4.11. Чотири граничні орбіталі молекули AnCzDCz.

Розщеплення S_1 - T_1 для молекули, показаної на Рис. 4.11, можна пояснити відносно великим значенням обмінного інтеграла $K_{172,173}$. Збуджена конфігурація (172-173) описує частковий СТ між близько розташованими фрагментами карбазолу (D) та антрахінону (A) (Рис. 4.11). У молекулі AnCzPO перші збуджені стани S_1 і T_1 визначаються перенесенням заряду між двома віддаленими фрагментами D' і A (144 і 145 орбіталі на Рис. 4.9). Вони знаходяться на значній відстані один від одного і не мають спільної електронної густини в жодній точці простору. Таким чином, обмінний інтеграл $K_{144,145}$ є практично нульовим, що призводить до майже повної виродженості станів S_1 і T_1 (Таблиця 4.3). Найнижча збуджена конфігурація для молекули AnCzPO (144-145) формує квазивироджені стани S_1 і T_1 , які є «чистим перенесенням заряду» в ближній ІЧ-області.

Розрахунки TD-DFT у вакуумі передбачають довжини хвиль 953,7 і 953,9 нм, відповідно. У розчині толуену врахування сольватохромного зсуву дає 874,8 і 874,9 нм. Навіть поляризація розчинника не може спричинити розщеплення ΔE_{ST} для цього стану «чистого перенесення заряду» в AnCzPO.

Таблиця 4.6. Результати TD DFT-розрахунків спектра поглинання AnCzDCz в UV і видимій області у вакуумі.

Стан	E, eV	λ , нм	f	Хвильова функція	R ^a	E-M ^b
T ₁ CT(D'→A)	1,750	707,5	0	0,69(172-173)		
S ₁ CT(D'→A)	1,796	690,3	0,0229	0,71(172-173)	5,4	76
T ₂ CT(D→A)	2,261	548,4	0	0,66(170-173)+0,16(172-173)		
S ₂ CT(D→A)	2,383	520,2	0,0002	0,70(171-173)	0,3	90
T ₃ A	2,383	520,2		0,70(171-173)		
S ₃ CT(D'→A)	2,448	506,5	0,0628	0,71(170-173)	20,8	75
S ₄ CT(D→A)	2,750	451,1	0,0003	0,70(169-173)	0,4	83
S ₅ CT(D'→A)	2,951	420,3	0,0471	0,67(172-174)+0,17(166-173)	14,3	42
S ₆ CT(D'→D)	2,962	419,5	0,0085	0,59(166-173)+0,31(167-173)	-14	102
S ₇ A _n D→A	3,216	385,5	0,0001	0,63(162-173)	-0,2	90
S ₈ A _n →A _π *	3,254	380,7	0,0001	0,68(168-173)+0,13(167-173)	0	90
S ₉ CT(D _A →A)	3,421	362,5	0,0115	0,69(172-175)	16,1	61
S ₁₀ CT(D _A →A)	3,549	349,5	0,0558	0,56(170-174)-0,37(171-174)	12,4	80
S ₁₁ CT(D _A →A)	3,561	348,5	0,0234	0,38(170-174)+0,60(171-174)	1,7	87
S ₁₄ CT(D _A →A)	3,81	325,2	0,0564	0,29(163-173)-0,57(172-176)	26,2	74
S ₁₅ A _n →A _π *	3,851	321,6	0,0948	0,26(164-173)-0,61(172-177)	20,1	76

^aR – сила обертання електронного кругового дихроїзму (10^{-40} ерг·есу·см/Гаус);

^bE-M – кут електричного-магнітного моменту.

Для акридинвмісної молекули AnCzAc (Таблиця 4.7) результати TD DFT досліджень є досить подібними до тих, що розраховані для AnCzPO, як зазначалося вище. Перша смуга поглинання молекули AnCzAc в NIR-області є типовим ICT-переходом типу D'→A.

Таблиця 4.7. Результати TD DFT-розрахунків спектра поглинання AnCzAc в UV і видимій області у вакуумі.

Стан	E, eV	λ , нм	f	Хвильова функція	R ^a	E-M ^b
T ₁ CT(D'→A)	1,444	858,2	0	0,69(184-155)		
S ₁ CT(D'→A)	1,444	858,0	0,00004	0,71(184-185)	0,1	90
T ₂ CT(D→A)	2,124	583,7	0	0,68(183-185)+0,11(182-186)		
S ₂ CT(D→A)	2,341	529,5	0,0836	0,70(183-185)	28,5	75
T ₃ A	2,515	493,1	0	0,60(177-185)+0,22(188-185)		
S ₃ CT(D'→A)	2,611	474,8	0,0012	0,71(184-186)	-0,8	90
S ₄ CT(D→A)	2,692	460,6	0	0,70(182-185)	0,3	71
S ₅ CT(D'→A)	2,950	419,5	0,0007	0,62(177-185)-0,30(178-185)	-6,1	111
S ₇ CT(D'→D)	3,023	410,2	0,0008	0,70(184-187)	0,8	79
S ₉ A _n D→A	3,165	391,3	0,0002	0,53(179-185)+0,44(178-185)	0,1	90
S ₁₀ A _n →A _π *	3,216	385,7	0,0008	0,67(174-185)-0,15(177-186)	-0,2	99
S ₁₁ CT(D _A →A)	3,436	360,8	0,1219	0,69(183-186)	1,0	45
S ₁₂ CT(D _A →A)	3,458	358,6	0,0003	0,59(184-188)-0,37(184-190)	16,9	83
S ₁₃ CT(D _A →A)	3,711	334,1	0,0044	0,57(178-185)+0,28(179-185)	12,9	70
S ₁₄ CT(D _A →A)	3,780	328,0	0,0032	0,65(175-185)+0,22(173-185)	-15,1	106
S ₁₅ A _n →A _π *	3,798	326,4	0,0005	0,61(184-190)-0,22(176-185)	-3,1	159

^aR – сила обертання електронного кругового дихроїзму (10⁻⁴⁰ ерг·есu·см/Гаус);

^bE-M – кут електричного-магнітного моменту.

Обидві ці сполуки мають термінальні фрагменти D', які значно відрізняються від проміжного донора D. Вони демонструють дуже слабе поглинання СТ у темно-червоній – ближній інфрачервоній області, що пов'язано з перенесенням електронів на великі відстані від зовнішнього донора D' до акцептора антрахінону. Розрахунки TD DFT переоцінюють довжину хвилі цього поглинання в розчинах, але краще відповідають спостережуваним спектрам тонких плівок (Рис. 4.6). Друга, інтенсивніша смуга, що починається при 530 нм, визначається перенесенням заряду від тісно зв'язаних фрагментів D і A. Цей перехід трохи змішаний з локальними збудженнями (LE) всередині фрагментів D і A. Далі слідує серія смуг D' → D з різним ступенем домішок LE. Інтенсивне поглинання, що виникає при 350-360 нм, пояснюється смугами LE антрахінону та інших сполук.

4.4. Комплекси перенесення заряду новосинтезованих молекул A-D-D' з ТСТА

Аморфні тонкі плівки сумішей ACzD' : ТСТА демонструють характерні спектри з посиленням поглинання у видимій та ближній інфрачервоній областях (Рис. 4.6в). Оскільки збуджені стани ТСТА мають високу енергію (понад 3 eV), можна припустити, що спектри поглинання плівок молекулярних сумішей будуть визначатися переважно синтезованими молекулами AnCzD', розчиненими в матриці ТСТА. У порівнянні з плівками чистих сполук і розчинів (Рис. 4.6), плівки молекулярних сумішей демонструють інтенсивніше поглинання з червоним зсувом у діапазоні 500-1000 нм (Рис. 4.6 б,в). Враховуючи, що в аморфній плівці молекулярної суміші ТСТА та AnCzD' (20 мас.%) утворюється значна кількість контактних комплексів випадкової орієнтації, які слабо стабілізуються за рахунок перенесення заряду (СТ) та ван-дер-ваальсових взаємодій, для моделювання цих взаємодій і їхнього впливу на ближні інфрачервоні спектри було виконано DFT моделювання випадкових контактних комплексів. З огляду на великий розмір комплексу, було досліджено лише дві можливі конфігурації комплексу ТСТА та AnCzPO, змодельованих методом оптимізації DFT/B3LYP (Рис. 4.12).

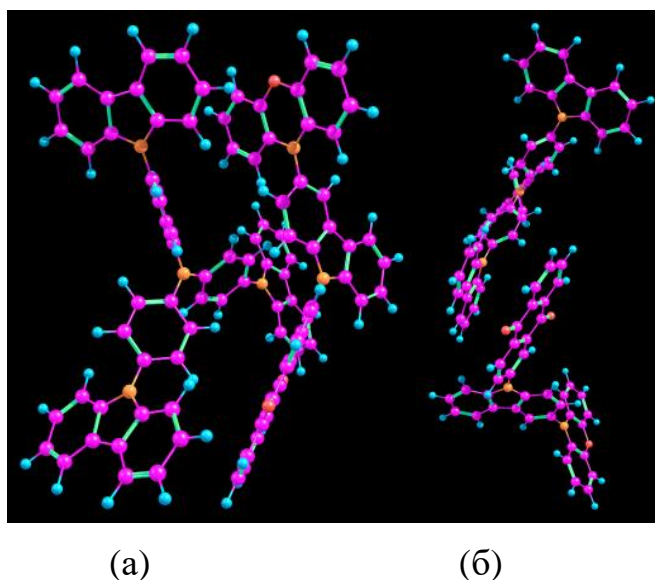


Рис.4.12. Оптимізована геометрія комплексу між AnCzPO і ТСТА у двох можливих конфігураціях методом B3LYP/6-31G(d,p).

Фрагмент ТСТА чітко видно в лівій частині комплексу, показаного на Рис. 4.12а. Верхнє фенільне кільце трифеніламінового ядра орієнтоване перпендикулярно до площини рисунку. Подібну орієнтацію спостерігаємо для антрахінонового фрагменту молекули AnCzPO, що знаходиться в нижній частині Рис. 4.12а. У центрі комплексу утворюється сітчаста структура між двома карбазольними фрагментами обох сполук. У другій моделі (Рис. 4.12б) молекули добре розділені, і чітко спостерігаються π - π взаємодії між антрахіноновим фрагментом AnCzPO та нижньою карбазольною групою молекули ТСТА. Комплекс (а) міцніше зв'язаний водневими зв'язками типу C=O...H, тоді як комплекс (б) демонструє поляризованіший вібраційний континуум у "відбитковій" області 1760-540 cm^{-1} . Під час утворення комплексу спостерігається посилення інтенсивності деяких ІЧ-смуг та зміщення багатьох частот згинальних коливань. В обох комплексах виявляються нові резонанси Фермі. У комплексі (а) кілька коливань розтягування демонструють значні зміщення частоти.

Комплекс AnCzPO : ТСТА складається з 159 атомів. Його оптимізація тривала протягом 52 годин обчислювального часу. В основному синглетному стані енергія дисоціації комплексу (а) становить 2,74 ккал/моль, що є типовим для молекул, зв'язаних нековалентними ван-дер-ваальсовими взаємодіями. Різниця в енергії між комплексами (а) і (б) (Рис. 4.12) становить приблизно 1 ккал/моль, причому комплекс (а) є дещо стабільнішим. Обидві моделі мають майже однакову ймовірність існування в аморфній молекулярній суміші ТСТА та AnCzPO, а їхня енергія стабілізації не є вирішальним фактором у процесі нанесення покриття функціональної плівки.

Фрагмент комплексу (а) ілюструє тісний контакт між двома молекулами. Бімолекулярний комплекс AnCzPO : ТСТА (структура (б), Рис. 4.12б), оптимізований методом DFT/B3LYP/6-31G(d,p) в основному синглетному стані S_0 . Вертикальний спектр поглинання комплексу (б), розрахований із оптимізованого основного стану S_0 методом TD-DFT. Спінова густина у триплетному збудженому стані комплексу демонструє майже рівномірний розподіл між обома молекулами. Найнижчий триплетний стан молекули ТСТА у

її комплексі з AnCzPO за оптимізованої геометрії триплетного стану T_1 у бімолекулярній моделі (а) розташований на 2,85 еВ вище за основний синглетний стан S_0 . Вертикальне збудження всередині ТСТА, розраховане методом TD-DFT, становить 2,98 еВ [257]. У Таблиці 4.8 наведено найважливіші збуджені стани комплексу (б), а деякі граничні молекулярні орбіталі проілюстровано на Рис. 4.13.

Таблиця 4.8. Вертикальний спектр поглинання комплексу (б) AnCzPO : ТСТА, розрахований методом TD DFT/B3LYP/6-31G(d,p) при оптимізованій геометрії в основному синглетному стані.

Стан	E, eV	λ , нм	F	Хвильова функція	R^a	E-M ^b
T_1 ICT(D'→A)	1,339	926	0	0,707(338-339)		
S_1 ICT(D'→A)	1,341	923	0,0005	0,707(338-339)	0,32	90
T_2 (ТСТА→A)	1,812	684	0	0,701(337-339)		
S_2 (ТСТА→A)	1,818	682	0,00003	0,699(337-339)-0,21(335-339)	-0,38	90
T_3 (ТСТА→A)	2,138	580	0	0,53(336-339)-0,19 (335-339)		
S_3 (ТСТА→A)	2,141	579	0,0002	0,52(336-339)-0,36(335-339)	-0,23	90
T_4 (ТСТА→A)	2,322	534,0	0	0,67(335-339)+0,19(336-339)		
S_4 (ТСТА→A)	2,326	533,0	0,00004	0,34(335-339)+0,58(336-339)	-0,01	90
T_5 ICT(D→A)	2,348	528,1	0	0,702(332-339)		
S_5 ICT(D→A)	2,349	527,7	0,0002	0,703(332-339)	-3,80	106

^aR – сила обертання електронного кругового дихроїзму (10^{-40} ерг·есу·см/Гаус);

^bE-M – кут електричного-магнітного моменту.

В обох моделях комплексу AnCzPO : ТСТА перша смуга поглинання пов'язана зі збудженням НОМО→LUMO, що відповідає внутрішньомолекулярному перенесенню заряду D'→A у межах молекули гостьової сполуки AnCzPO (Таблиця 4.8, Рис. 4.13). На цю внутрішньомолекулярну СТ-смугу суттєво впливає поляризаційний ефект матриці ТСТА.

Згідно з розрахунками TD-DFT/B3LYP, перше поглинання комплексу (б) у ближньому інфрачервоному діапазоні, порівняно з поглинанням чистої молекули AnCzPO у вакуумі (953 нм), зсувається до коротших довжин хвиль (923 нм) (Рис. 4.6 б, в). Важливо зазначити, що цей перехід підсилюється у 5 разів при взаємодії AnCzPO з матрицею ТСТА (Таблиця 4.3 та Таблиця 4.8). У якісному сенсі дані Таблиці 4.8 та Рис. 4.13 узгоджуються з експериментальним спектром поглинання, наведеним на Рис. 4.6в. Таке узгодження можна пояснити

спотворенням геометрії при переході комплексу у збуджений стан S_1 у ближньому інфрачервоному діапазоні та впливом факторів Франка-Кондона.

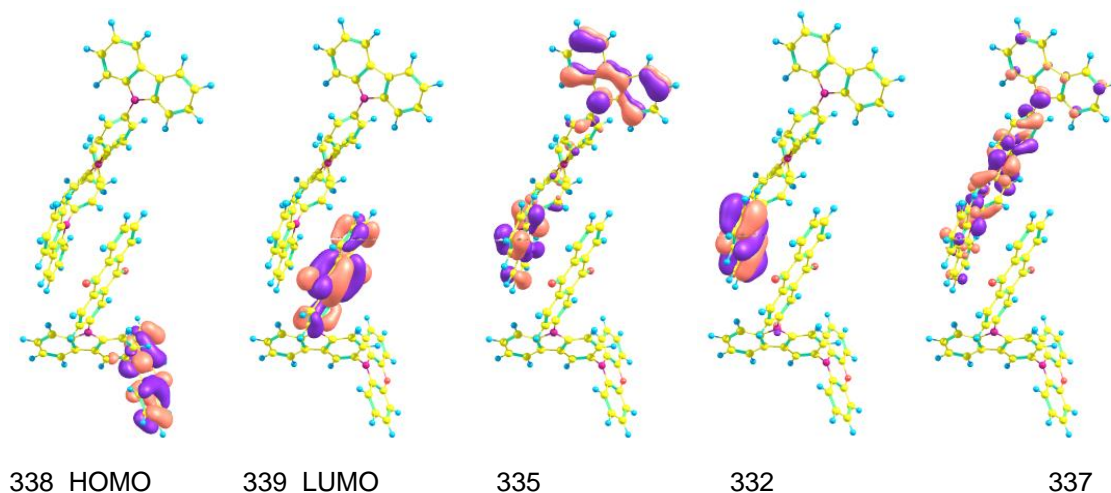


Рис. 4.13. Моделі граничних молекулярних орбіталей комплексу (б)
AnCzPO : TCTA, розраховані методом DFT.

Результати для комплексу (а) вказують, що перехід $S_0 \rightarrow S_1$ є слабо дозволеним (Таблиця 4.9), оскільки всі осциляторні сили переходів $S_0 \rightarrow S_n$ мають низькі значення (Таблиця 4.9). Проте при геометрії стану T_1 спостерігається помітне підсилення сили переходу $S_0 \rightarrow S_1$ електричного диполя (S), що узгоджується з формулою $f = 2(\Delta E)^2 S / 3$. За умови значного зменшення енергії переходу (ΔE) у ближній інфрачервоній області відбувається суттєве зростання значення S . Отже, поляризуючий вплив матриці-господаря TCTA відіграє важливу роль. Очевидно, що структура стану S_1 великого комплексу (а) є подібною до оптимізованого стану T_1 цього ж комплексу.

Таблиця 4.9. Вертикальний спектр поглинання комплексу (б) *AnCzPO : TCTA*, розрахований методом TD DFT при оптимізованій геометрії в збудженому триплетному (T_1) стані.

Стан	Е, eV	λ , нм	f	Хвильова функція	R^a	Е-М ^б
1	2	3	4	5	6	7
T_1 ICT(D' \rightarrow A)	0,5974	2075,4	0	0,707(338-339)		
S_1 ICT(D' \rightarrow A)	0,5978	2074,1	0,0001	0,707(338-339)	0,02	90
T_2 (TCTA \rightarrow A)	0,6581	1884,1	0	0,699(337-339)		
S_2 (TCTA \rightarrow A)	0,6622	1872,2	0,0004	0,699(337-339)	0,08	90

1	2	3	4	5	6	7
T ₃ (TCTA→A)	1,1998	1033,3	0	0,68(336-339)-0,19 (335-339)		
S ₃ (TCTA→A)	1,2032	1030,4	0,0024	0,68(336-339)-0,19 (335-339)	1,54	90
T ₄ (TCTA→A)	1,3909	891,4	0	0,67(335-339)+0,19(336-339)		
S ₄ (TCTA→A)	1,3926	890,3	0,0005	0,67(335-339)+0,19(336-339)	-0,11	90
T ₅ ICT(D→A)	1,5864	781,6	0	0,707(334-339)		
S ₅ ICT(D→A)	1,5868	781,3	0,0002	0,707(334-339)	0,05	90

^aR – сила обертання електронного кругового дихроїзму (10^{-40} ерг·есu·см/Гаус);

^бE-M – кут електричного-магнітного моменту.

Необхідно враховувати, що реальне поглинання відбувається не як перехід 0-0 між мінімумами потенціальних поверхонь двох електронних станів (оскільки невеликий фактор Франка-Кондона пригнічує цей перехід), а у певній центроїдній (проміжній) геометрії. Структурні параметри такого центроїда в комплексі AnCzPO : TCTA будуть відрізнятися від параметрів окремої молекули AnCzPO. Таким чином, можна очікувати значного зменшення довжин хвиль смуги поглинання в NIR-області порівняно з даними Таблиці 4.9, а також зміщення спектрів в сторону довших хвиль (Таблиця 4.9) з урахуванням вібраційних ефектів. На Рис. 4.14 показано один з низькочастотних вібраційних коливань ($\nu_{20}=252$ см⁻¹ або 39682 нм) у триплетному стані T₁ молекули AnCzPO.

Масштабовані вектори зміщення демонструють найбільші амплітудні коливання, що охоплюють позаплощинні деформації всіх гетероциклів A-D-D'. Ці низькочастотні коливання не представлені в ІЧ-спектрах (таблиці 4.1 та 4.2), оскільки вони не реєструються методом FTIR. Коливання ν_{20} спричиняє суттєві зміни міжатомних відстаней у гетероциклічних фрагментах A-D-D' і впливає на їхню взаємну орієнтацію. Додатково, численні низькочастотні вібраційні моди у діапазоні 200–440 см⁻¹ сприяють ефективним вібраційним збуренням, які підсилюють перенесення заряду в ближній ІЧ-області (Рис. 4.7 та 4.8) для всіх досліджених молекул і комплексів.

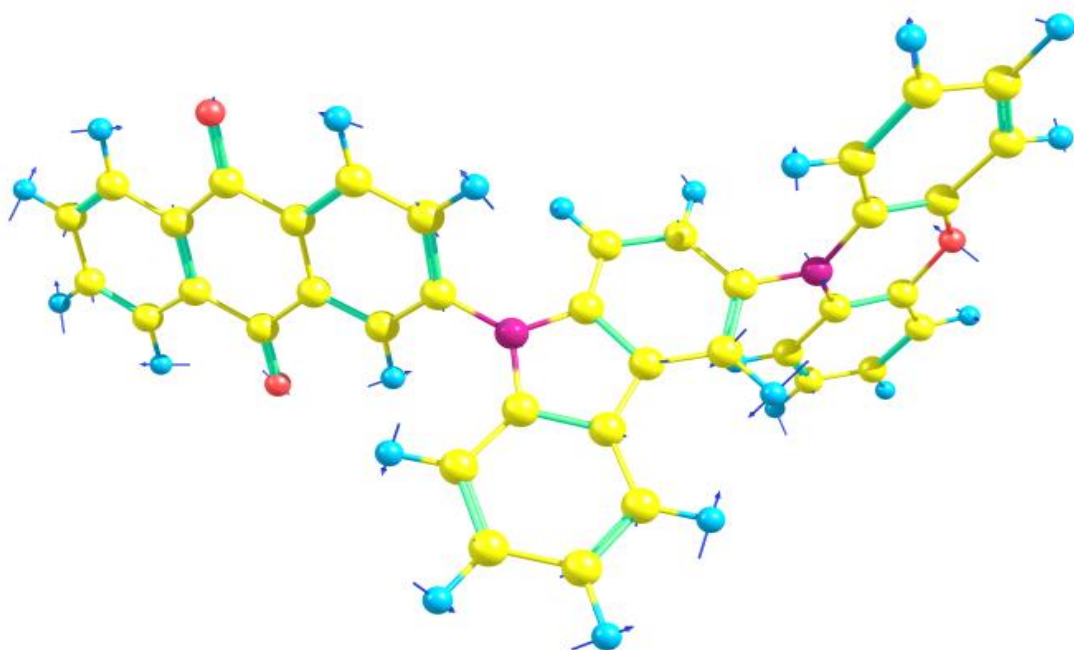


Рис. 4.14. Модель низькочастотних коливань ($\nu_{20}=252\text{ см}^{-1}$) молекули AnCzPO в триплетному стані T_1 .

Окрім першого (основного) переходу $S_0 \rightarrow S_1$, у спектрі поглинання спостерігається низка міжмолекулярних смуг перенесення заряду, зокрема перехід електрона від матриці ТСТА до антрахінонового акцептора молекули А-D-D' (AnCzPO). Дані Рис. 4.13 пояснюють значне підсилення переходу $S_0 \rightarrow S_2$ у комплексі (б) (збудження $332 \rightarrow 339$), що відповідає перенесенню електрона від карбазольного фрагмента ТСТА до близько розташованої антрахінонової частини А-D-D'. Інші смуги перенесення заряду в системі ТСТА \rightarrow А є слабшими і можуть частково перекриватися з внутрішньомолекулярним поглинанням А-D-D'. У Таблиці 4.9 наведено вертикальний спектр поглинання комплексу (А) за оптимізованої геометрії триплетного стану, що дозволяє оцінити ймовірність адіабатичного переходу 0-0, враховуючи його низьку інтенсивність через малий фактор Франка-Кондона. Це має важливе значення для розуміння процесів релаксації та відсутності люмінесценції у досліджуваних тонких плівках.

4.5. Дослідження фотопровідності органічних гетероструктур на основі новосинтезованих напівпровідників

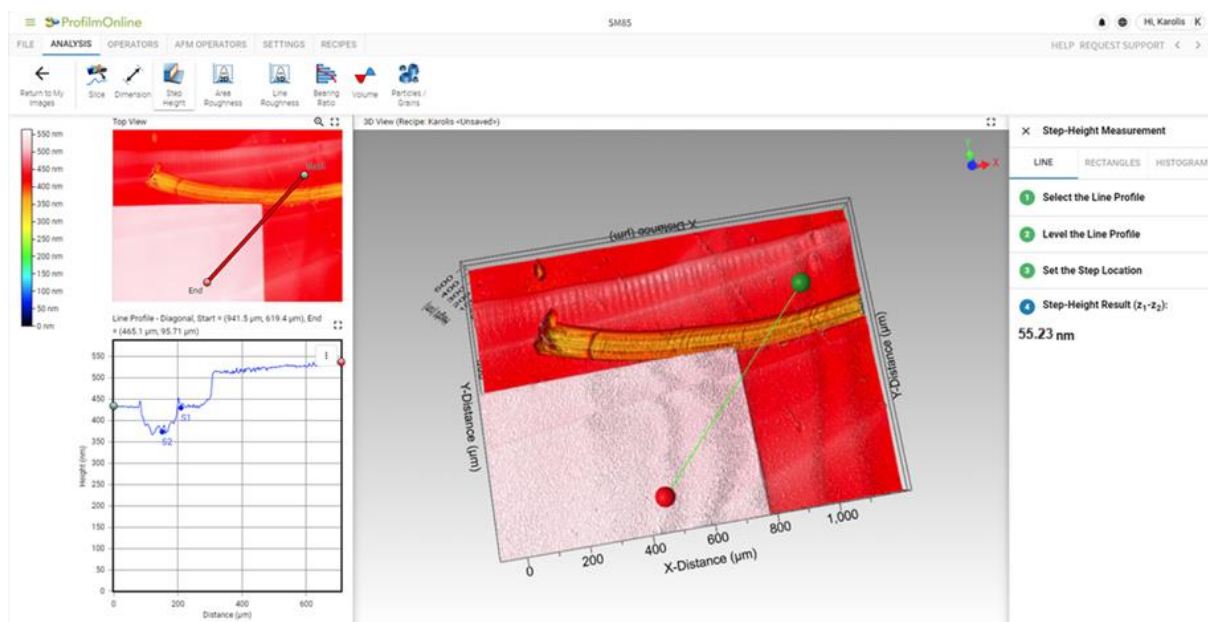
З урахуванням поглинання в ближньому інфрачервоному діапазоні (Рис. 4.6) було досліджено фотопровідність сполуки AnCzPO та її твердотільної молекулярної суміші з ТСТА (НОМО = - 5,83 eV, LUMO = - 2,43 eV [259]) у багатошарових пристроях зі структурами ITO/AnCzPO (55 нм)/Ca/Al (200 нм) (Пристрій А) та ITO/AnCzPO:ТСТА (55 нм)/Ca/Al (200 нм) (Пристрій Б). Енергетична діаграма виготовлених фотоприймачів А і Б наведені на Рис. 4.15.



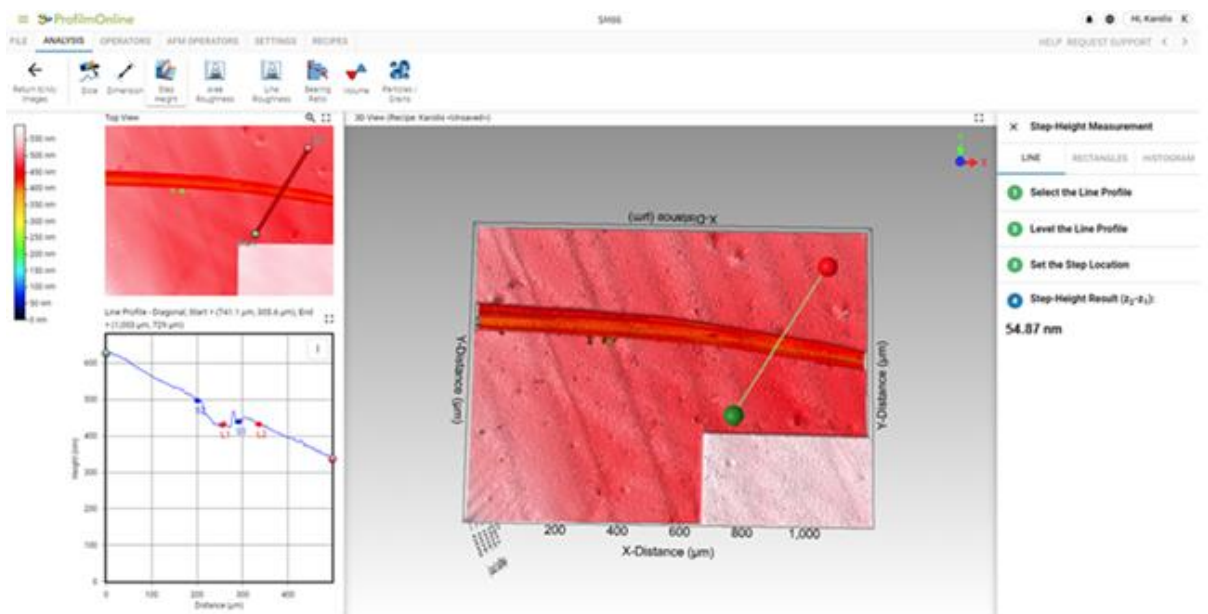
Рис. 4.15. Енергетична діаграма пристроїв А і Б.

Фотопровідний шар наносили у вигляді плівки методом центрифугування на попередньо очищену скляну підкладку, покриту шаром оксиду індію і олова (ІТО), яка проходила серію підготовчих етапів, зокрема ультразвукове очищення в ізопропіловому спирті та ацетоні протягом 15 хв, а також сушіння азотом протягом 1–2 хв. Після очищення на підкладку з шаром ІТО, який виконував функцію анода, наносили функціональний шар у вигляді розчину новосинтезованого матеріалу AnCzPO у тетрагідрофурані з масовою концентрацією 2 мг/мл (Пристрій А) або молекулярної суміші AnCzPO і ТСТА у масовому співвідношенні 20% : 80% (Пристрій Б). Нанесення здійснювали методом спін-нанесення спочатку при 1000 об/хв протягом 10 с, а потім при 2000 об/хв протягом 20 с. Після цього плівки сушили при кімнатній температурі

протягом 24 год. Товщини отриманих органічних плівок контрольних зразків AnCzPO та AnCzPO:TCTA визначали за допомогою профілометра Profilm3D (Рис. 4.16), які становили 55,23 нм і 54,87 нм відповідно.



а)



б)

Рис. 4.16. Візуалізація процесу вимірювання товщини твердих плівок сполуки AnCzPO (а) і її молекулярної суміші AnCzPO:TCTA (б) за допомогою профілометра Profilm3D.

У якості катода були використані пошарово осаджені методом термовакuumного нанесення тонкі металеві плівки кальцію (Ca) та алюмінію (Al) на установці ВУП-4 при залишковому тиску 10^{-4} торр, товщиною 50 нм і 200 нм, відповідно. Після завершення процесу формування багат шарових структур пристроїв А і Б отримані зразки вилучали для подальших досліджень без проведення додаткових технологічних операцій, таких як пасивація. Готові пристрої використовували для подальших електрооптичних та спектроскопічних вимірювань з метою аналізу їхніх фотофізичних та електричних властивостей.

Для оцінки ефективності перенесення заряду та впливу інфрачервоного випромінювання на фотоелектричні властивості досліджуваних матеріалів, вимірювання здійснювали при різних умовах освітлення. Вимірювання вольт-амперних характеристик проводили в діапазоні напруг від -1 до $+1$ В за допомогою «AUTOLAB» (Eco Chemie, Нідерланди) із програмним забезпеченням GPES (швидкість розгортки потенціалу $0,050$ В/с). Як джерело інфрачервоного випромінювання, для створення умов $750+$ (Рис. 4.17а-б), використовували лампу ЕКЕ-Х потужністю 150 Вт (колірна температура 3200 К) у поєднанні з довгохвильовим оптичним фільтром OD 2.0 діаметром $12,5$ мм, який пропускав випромінювання з довжиною хвилі понад 775 нм. Джерелом природного білого світла слугував сонячний симулятор зі стандартним сонячним спектром AM 1,5G із загальною доступною потужністю 982 Вт/м². Як результат, Пристрій Б демонстрував суттєві відмінності у вольт-амперних характеристиках (залежність густини струму від напруги) залежно від умов освітлення: у темряві, при видимому світлі та під дією ближнього інфрачервоного випромінювання ($750+$) (Рис. 4.17 б) порівняно з Пристроєм А (Рис.4.17а).

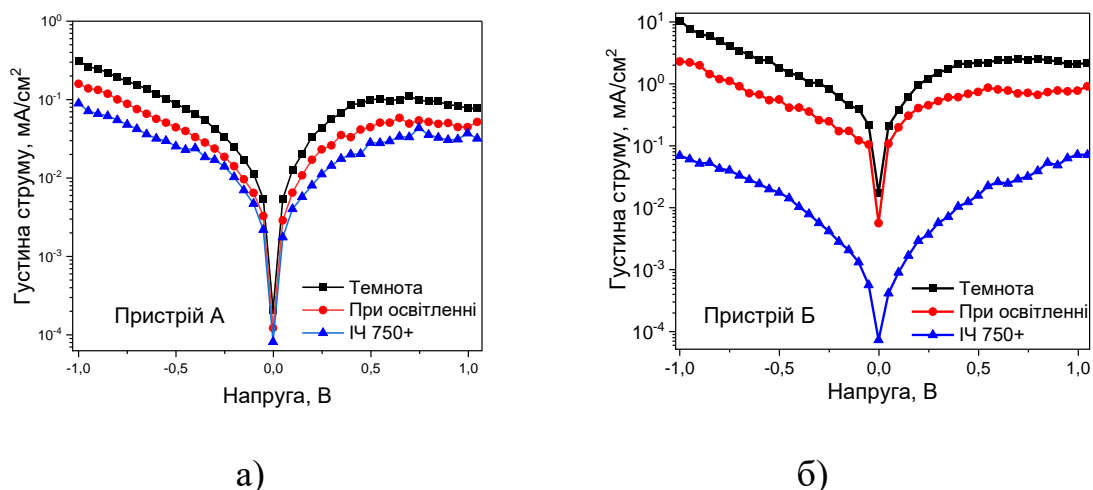


Рис. 4.17. Залежність густини струму як функції прикладеної напруги (V_{AX}) Пристрою А (а) і Пристрою Б (б).

З огляду на те, що імпедансна спектроскопія є цінним доповненням до стандартних методів визначення характеристик фотовольтаїчних пристроїв і виявилася корисною для з'ясування процесів і параметрів, які впливають на ефективність роботи фотоприймачів [260]. Загалом, вимірювання імпедансу в широкому діапазоні частот можуть надати вичерпну інформацію про будь-яку систему, що включає міжфазні та об'ємні процеси перенесення, особливо щодо коефіцієнтів транспорту, параметрів рекомбінації та міжфазних станів у фотоперетворювачах.

У цій роботі проводили дослідження структур А та Б методом імпедансної спектроскопії (Рис. 4.18 а, б). Суть вимірювання імпедансу полягає у визначенні відгуку структури на слабкий синусоїдальний електричний сигнал. Вимірювання імпедансу при різних частотах вимірювального сигналу дозволяє отримати залежність комплексного опору та його дійсної і уявної частин як функції частоти. У цьому випадку пристрій може проявляти резистивний або ємнісний механізм перенесення заряду [261].

Вимірювання імпедансу проводили у діапазоні частот $1-10^6$ Гц за допомогою «AUTOLAB» (Eco Chemie, Нідерланди) із програмним забезпеченням FRA-2. Частотну залежність дійсної складової опору аналізували графічно-аналітичним

методом. Відповідно до проведених вимірювань імпедансу, поведінка реальної складової комплексного опору Пристрою А демонструє монотонне зменшення дійсної частини комплексного опору у всьому діапазоні частот (Рис. 4.18 а). Така частозалежна поведінка $ReZ(\omega)$ викликана домінуванням стрибкової провідності носіїв струму в порівнянні із зонною провідністю Пристрою А.

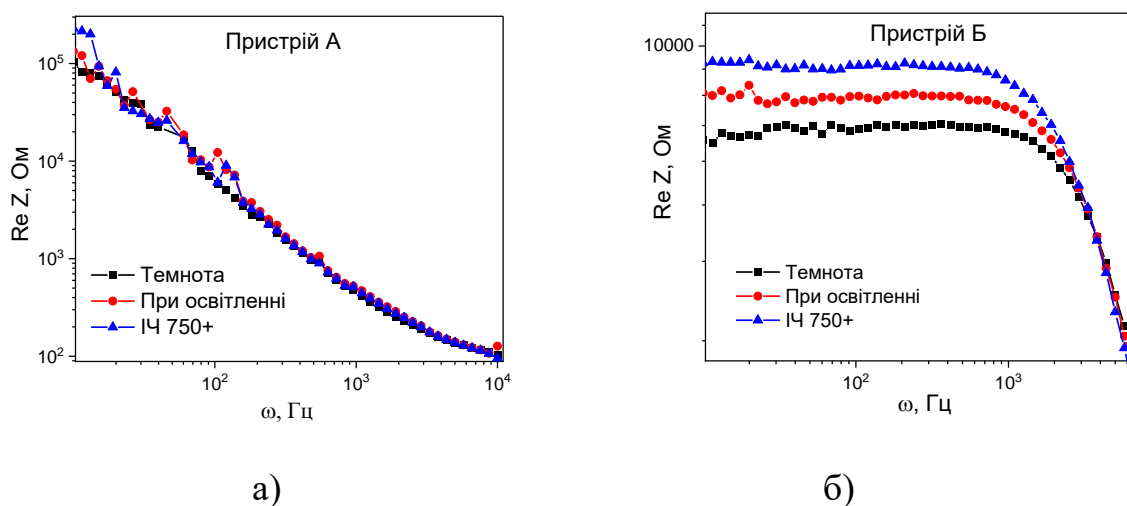


Рис. 4.18. Частотна залежність дійсної частини комплексного опору Пристрою А (а) і Пристрою Б (б) при різних типах збудження.

Фотопровідність для Пристрою А не спостерігалася під дією опромінення у видимій та ближній інфрачервоній областях спектра. Це узгоджується з спектром поглинання $AnCzPO$ (Рис. 4.6 а-в), а саме відсутністю поглинання в NIR-області. Таку поведінку можна пояснити характерною провідністю органічних матеріалів зі стрибковим механізмом перенесення заряду через локалізовані стани поблизу рівня Фермі [262].

Для Пристрою Б спостерігається відмінний характер провідності, що проявляється у двох ділянках: частотно незалежній та частотно залежній (Рис. 4.18 б). У діапазоні низьких частот ($1-10^3$ Гц) Пристрій Б демонструє незалежний від частоти опір, зумовлений зонними носіями при даній температурі. У діапазоні високих частот (10^3-10^6 Гц) для Пристрою Б спостерігається частотно залежний опір, зумовлений різким зростанням стрибкової провідності та її домінування над зонною провідністю. Моніторинг у низькочастотному діапазоні

може надати цінну інформацію про те, як електрохімічна динаміка впливає та обмежує електричний транспорт і, отже, визначає фотоелектричні характеристики фотодетекторів [261]. Домінування діркової провідності пояснюється основними носіями заряду у комплексі AnCzPO : TCTA. Найвні низькочастотні осциляції ReZ вказують на процеси та вивільнення носіїв з пасткових центрів. Крім того, для Пристрою Б в низькочастотному діапазоні спостерігається аномальна фотопровідність (Рис. 4.18 б). Це явище зумовлене зростанням реальної складової опору для комплексу AnCzPO : TCTA (Рис. 4.18 б), що добре узгоджується з характеристиками фотоструму-напруги під дією білого світла або ближнього інфрачервоного випромінювання (Рис. 4.17 б).

Механізм цього явища, ймовірно, пов'язаний із NIR - поглинанням типу S_0-S_1 , посиленням взаємодією між AnCzPO і TCTA. Згідно з розрахунками DFT, збуджений стан S_1 майже вироджений із триплетним станом T_1 у комплексі AnCzPO:TCTA, незалежно від його конкретної структури та оптимізованої геометрії (вертикально збудженої або релаксованої). Це означає, що міжсистемний перехід (ISC) між S_1 і T_1 може бути дуже ефективним, оскільки обидва стани здебільшого локалізовані в молекулі AnCzPO як $D'-A$ збудження. Однак триплетний стан T_1 після швидкої релаксації втрачає характерну симетрію основного стану S_0 (та вертикально збудженого S_1 -стану), утворюючи специфічну спінову пастку. Основна частина спінової густини у релаксованому стані T_1 зосереджена на антрахіноновому фрагменті ($\rho = 1,44$), тоді як у феноксазиновій частині вона становить лише 0,39. Карбазольний фрагмент містить залишкову делокалізовану спінову густину (0,17). Аналіз надтонкої взаємодії (HFI, hyperfine interaction), тобто взаємодії між магнітними моментами електронів і ядром атома або молекули, показує, що ізотропна складова HFI може ініціювати ISC-процес між квазивиродженими станами S_1 і T_1 . Висока спінова густина на двох карбонільних групах (0,27 і 0,48 для атомів O_1 і O_{38} відповідно) забезпечує Фермі-контактну взаємодію $-11,8$ і $-20,6$ МГц для цих ізотопів ^{17}O . Природний вміст ядер ^{15}N значно вищий; їхні ізотропні HFI-константи для N_9 і N_{28} становлять 1,6 і 4,6 МГц відповідно. Ці атоми азоту (особливо N_{28} , що знаходиться далі від

антрахінонового фрагмента) забезпечують основне магнітне збурення, відповідальне за ISC-релаксацію. Таким чином, NIR-опромінення безпосередньо генерує триплетні пастки, які захоплюють носії заряду та призводять до гасіння струму у Пристрої Б (Рис. 4.17 б).

У цьому випадку, неможливо виключити вплив спін-орбітальної взаємодії (SOC) на процес міжсистемного переходу (ISC), хоча стани T_1 і S_1 мають дуже схожу орбітальну структуру, характерну для гостьових HOMO-LUMO переходів у збудженому СТ-екситоні (Таблиця 4.8, Рис. 4.13). Для того щоб під час переходу $S_1 \rightarrow T_1$ відбувалася зміна кутового моменту і щоб спостерігалось ненульове посилення SOC у процесі ISC, орбітальні частини станів T_1 і S_1 повинні мати певні відмінності. Незначна різниця в енергіях T_1 і S_1 зумовлена взаємодіями у системі «гість - господар» (Таблиці 4.8, 4.9), що може спричиняти σ - π змішування та підсилювати змішування станів $T_1 - S_1$, яке визначається SOC. Однак таке змішування не призведе до збільшення константи швидкості випромінювального переходу $T_1 \rightarrow S_0$, оскільки швидкість флуоресценції є незначною (Таблиця 4.9). У досліджених матеріалах не було зафіксовано ані флуоресценції, ані фосфоресценції. Повільні випромінювальні процеси не можуть конкурувати з коливальною релаксацією. Таким чином, взаємодії у системі «гість – господар» відіграють ключову роль у генерації триплетних СТ-екситонів із тривалим часом життя, які діють як пастки для носіїв заряду в створеному фотодетекторі, формуючись на енергетичних рівнях нижче рівня Фермі.

Триплетні (T_1) екситони можуть пригнічувати провідність молекулярної суміші AnCzPO:TCTA через рекомбінацію дірок і електронів ($h-e$). Носії заряду ($h-e$) генеруються під дією прикладеної напруги, а їхня провідність залежить від структури пристрою (Рис. 4.15). Рекомбінація ($h-e$) відбувається у зонах тісного контакту з відносно довгоживучими триплетними екситонами T_1 . У результаті такої рекомбінації густина струму зменшується (Рис. 4.17 б). Низькоенергетичні триплетні (T_1) екситони можуть релаксувати у основний стан через безвипромінювальний процес, що ініціюється рекомбінацією ($e-h$). Крім того, триплетний стан комплексу AnCzPO:TCTA може захоплювати як електрони, так і

дірки через сильну акцепторну активність антрахінону та донорні властивості феноксазину. Концентрація триплетних екситонів T_1 залежить від освітлення: видиме світло також може ініціювати міжсистемний перехід (ISC), проте NIR-опромінення є більш ефективним, оскільки воно безпосередньо генерує триплетні пастки без проміжних енергетичних втрат.

Низькочастотні коливання активують процес міжсистемного переходу (ISC). На Рис. 4.14 показано коливальний режим $V_{20} = 252 \text{ cm}^{-1}$ молекули AnCzPO у триплетному стані T_1 . Вектори зміщення ілюструють коливання з найбільшою амплітудою, які охоплюють усі гетероцикли. Важливо, що такі деформації поза площиною всередині кожного фрагмента A–D–D' ефективно модулюють міжмолекулярні відстані, а отже, вони є активними в стимулюванні вібраційних збурень під час ISC-процесу. У діапазоні $220\text{--}410 \text{ cm}^{-1}$ існує багато низькочастотних мод аналогічного типу, які не включені до ІЧ-спектрів, наведених у Таблицях 4.1 і 4.2, оскільки вони не виявляються методом FTIR-спектроскопії.

Одним із цікавих аспектів у вивченні фоточутливої провідності досліджуваних аморфних функціональних шарів є роль довгоживучих триплетних екситонів у системі. Очікується, що генерація провідності буде менш ефективною для триплетних екситонів (Рис. 4.6а). Крім того, рекомбінація дірок і електронів значно посилюється відштовхувальною магнітною взаємодією спін-паралельних поляризацій триплетних екситонів [263, 264]. Попередні дослідження показують, що чисте магнітне спін-спінове зчеплення є занадто слабким, щоб впливати на кореляцію дифузії триплетних екситонів [265]. Насправді паралельна орієнтація двох спінів у дірково-електронних парах триплетних екситонів визначається виключно взаємодією, що пов'язана з обмінною симетрією хвильових функцій відповідно до принципу Паулі.

Ще один аспект проблеми фоточутливої провідності в досліджених аморфних молекулярних сумішах пов'язаний з тривалим життєвим циклом триплетних екситонів, індукованих у ближньому інфрачервоному діапазоні. Носії дірок і електронів можуть бути захоплені віддалено розташованими D' - та A - фрагментами, які мають значні донорні та акцепторні властивості. Антрахінонова

(акцепторна) частина комплексу може захоплювати дірку, притягнуту ТСТА, а його D'-частина - електрон. Велика просторова відстань між фрагментами D' і А є вирішальним фактором у рекомбінації (e-h) та гасінні провідності. Таким чином, поглинання в ближньому інфрачервоному діапазоні може призвести до генерації триплетних екситонів у молекулярній суміші AnCzPO та ТСТА, що погасить носії зарядів через посилену рекомбінацію дірок та електронів. Роль матриці ТСТА полягає в тому, щоб спочатку забезпечити діркову провідність, а потім посилити поглинання в ближньому інфрачервоному діапазоні для генерації триплетних екситонів із перенесенням заряду, які можуть захоплювати та гасити носії заряду.

Густина струму фотодетектора на основі молекулярної суміші ТСТА та AnCzPO (Пристрою Б) вища, ніж у пристрої, функціональним шаром якого є чиста плівка AnCzPO (Пристрою А) при однаковій робочій напрузі. Це спостереження добре узгоджується з вищою здатністю інжекції електронів у AnCzPO, оскільки він має вищу спорідненість до електронів (нижчий рівень LUMO), що описується потенціалом відновлення та теоретичними розрахунками DFT. Електроакцепторні властивості ADD'-сполук визначаються LUMO-рівнем вторинного донора (D'). Отже, виявлений ефект аномальної поведінки експериментального пристрою має значний практичний потенціал у сегменті органічних інфрачервоних фотодетекторів. Такі пристрої характеризуються простою архітектурою, яку можна легко інтегрувати як інфрачервоні чутливі елементи багатофункціональних пристроїв.

4.6. Висновки до четвертого розділу

- Термічні та електрохімічні властивості новосинтезованих сполук на основі похідних антрахінону з гетеродонорними замісниками демонструють високу термічну стабільність. Сублімаційний процес супроводжується 5%-ю втратою маси при температурах 386 °C, 396 °C і 374 °C для AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO відповідно. Розраховані значення енергії HOMO для AnCzDCz, AnCzAc та AnCzPO становлять 5,66 eV, 5,4 eV і 5,37 eV відповідно, а значення LUMO – 3,72 eV, 3,75 eV та 3,76 eV.

- Спектральні характеристики досліджуваних сполук виявляють сольватохромний ефект. Зокрема, слабка інтенсивність поглинання плівок у діапазоні 600–650 нм значно посилюється в молекулярній суміші з ТСТА, що супроводжується появою поглинання у ближній інфрачервоній області. Ці спектральні особливості пояснюються перенесенням електронної густини від віддаленого донорного фрагмента D' до акцепторного антрахінонового фрагмента через комплекси перенесення заряду.

- Бар'єрна структура на основі плівки AnCzPO (ITO/AnCzPO/Ca/Al) не виявляє фотопровідності та демонструє монотонне зменшення дійсної частини комплексного опору зі зростанням частоти прикладеної напруги. Така поведінка є типовою для органічних матеріалів зі стрибковим механізмом перенесення заряду через локалізовані стани поблизу рівня Фермі.

- В струмопровідній гетероструктурі (ITO/AnCzPO:ТСТА/Ca/Al) сполука ТСТА забезпечує діркову провідність та посилює поглинання в ближньому інфрачервоному діапазоні, а гостьова компонента AnCzPO в низькочастотному діапазоні прикладеної напруги характеризується аномальною фотопровідністю. Це явище зумовлене різким зростанням реальної складової опору для комплексу AnCzPO:ТСТА під дією NIR-опромінення. Відповідно до проведених у розділі розрахунків, такий ефект пояснюється генерацією триплетних пасток, тобто триплетних станів комплексу AnCzPO:ТСТА, які здатні захоплювати електричні заряди завдяки сильній акцепторній активності антрахінону та донорним властивостям феноксазину.

ВИСНОВКИ

1. Розроблені OLED-структури на основі новосинтезованих похідних бензодіоксинохіноксаліну з використанням системи «гість-господар» продемонстрували такі характеристики: для структури з феноксазиновим емітером зовнішня квантова ефективність електролюмінесценції (EQE) становить 12,3%, яскравість – 28000 кд/м², а колірні координати – (0,37; 0,53); для акридинвмісної сполуки відповідні показники становлять 1,66%, 10 000 кд/м² та (0,25; 0,46). Відмінність в ефективності EL світловипромінювальної структури на основі емітера QAc₂ обумовлена одночасним задіянням двох механізмів випромінювання — RTP і TADF, де RTP значно знижує ефективність через повільнішу релаксацію триплетних станів.

2. Розроблені та оптимізовані OLED-структури з використанням потрійного каскаду квантових ям на основі емітера 4CzTPN-Ph демонструють спектрально чисте червоне випромінювання (FWHM = 70 нм) із колірними координатами (CIE) (0,54; 0,35) і (0,58; 0,33) відповідно. Висока стабільність роботи досягнута завдяки емпірично встановленим товщинам квантових ям (5 нм). Таким чином, вирішено проблеми зсуву спектра червоного випромінювання в синю область, характерну для OLED-структур з системою «гість-господар», а також мінімізовано спад квантової ефективності при великих струмових навантаженнях.

3. Виявлено, що новосинтезована сполука AnCzPO, яка містить феноксазиновий фрагмент, в молекулярній суміші з TCTA демонструє аномальну фотопровідність в NIR-діапазоні, зумовлену активізацією пасток на триплетних комплексах перенесення заряду при освітленні ІЧ-випромінюванням. Виявлений ефект відкриває перспективи для створення високочутливих детекторів сигналів низької інтенсивності в NIR-області спектра.

4. Розроблений органічний фотодетектор на основі ефекту аномальної фотопровідності в молекулярній суміші AnCzPO : TCTA для виявлення сигналів низької інтенсивності у FR/NIR - області спектра з оптимізованою структурою ITO/AnCzPO:TCTA/Ca/Al. Характерною особливістю функціонування

виготовленої структури є зменшення провідності на три порядки внаслідок дії слабого інфрачервоного випромінювання ($\lambda > 750$ нм).

5. Комплексні дослідження властивостей новосинтезованих амбіполярних сполук на основі хіноксаліну (QBr2, QAc2 і QPhox2) показали біполярний механізм перенесення заряду в сполуках QAc2 і QPhox2. Визначені значення рухливості носіїв заряду становлять: $\mu_h = 2,7 \times 10^{-5} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, $\mu_e = 3,5 \times 10^{-6} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ для QAc2 та $\mu_h = 3,2 \times 10^{-4} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, $\mu_e = 1,5 \times 10^{-4} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ для QPhox2. Сполуки також характеризуються високою термічною стабільністю, що підтверджується їхніми температурами плавлення (306 °С, 263 °С і 355 °С) та температурами 5%-ї втрати ваги (330 °С, 432 °С і 460 °С). Досліджувані сполуки характеризуються різними механізмами фотолюмінесценції, зокрема: для сполуки QBr2 виявлено фосфоресценцію при кімнатній температурі (RTP), сполука QPhox2 проявляє TADF-випромінювання, а для сполуки QAc2 притаманні ці два механізми одночасно. Сукупність цих характеристик робить зазначені матеріали перспективними для застосування в органічних світловипромінювальних пристроях.

6. Проведені комплексні дослідження нової серії органічних напівпровідників AnCzDCz, AnCzAc і AnCzPO підтвердили їхню високу термічну стабільність, з температурами деструкції (5 % втрати маси) 386 °С, 396 °С і 374 °С відповідно. Значення потенціалу іонізації (IP^{CV}), визначені електрохімічним методом, склали 5,66 еВ, 5,40 еВ і 5,37 еВ відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12), 913–915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>.
2. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., & Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293), 539–541. <https://doi.org/10.1038/347539a0>.
3. D'Andrade, B. W., & Forrest, S. R. (2004). White organic light-emitting devices for solid-state lighting. *Advanced Materials*, 16(18), 1585–1595. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400684>.
4. Schwartz, G., Reineke, S., Rosenow, T. C., Walzer, K., & Leo, K. (2009). Triplet harvesting in hybrid white organic light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 19(9), 1319–1333. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801503>.
5. Lee, J., Chen, H. F., Batagoda, T., Coburn, C., Djurovich, P. I., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (2015). Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes with very high brightness and efficiency. *Nature Materials*, 15(1), 92–98. <https://doi.org/10.1038/nmat4446>.
6. Kuei, C.-Y., Tsai, W.-L., Tong, B., Jiao, M., Lee, W.-K., Chi, Y., ..., & Chou, P.-T. (2016). Bis-Tridentate Ir(III) Complexes with Nearly Unitary RGB Phosphorescence and Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 31%. *Advanced Materials*, 28(14), 2795–2800. <https://doi.org/10.1002/adma.201505790>.
7. Cho, Y. J., Yook, K. S., & Lee, J. Y. (2014). Universal Host Material for High External Quantum Efficiency Close to 25% and Long Lifetime in Green Fluorescent and Phosphorescent OLEDs. *Advanced Materials*, 26(24), 4050–4055. <https://doi.org/10.1002/adma.201400347>.
8. Kim, M., Jeon, S. K., Hwang, S. H., & Lee, J. Y. (2015). Stable Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Three Times Longer Lifetime than Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 27(15), 2515–2520. <https://doi.org/10.1002/adma.201500267>.

9. Hung, L. S., & Chen, C. H. (2002). Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39(5–6), 143–222. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00093-1](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00093-1).
10. Lee, C., & Kim, J. J. (2013). Enhanced Light Out-Coupling of OLEDs with Low Haze by Inserting Randomly Dispersed Nanopillar Arrays Formed by Lateral Phase Separation of Polymer Blends. *Small*, 9(22), 3858–3863. <https://doi.org/10.1002/sml.201300068>.
11. Yamasaki, T., Sumioka, K., & Tsutsui, T. (2000). Organic light-emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering medium. *Applied Physics Letters*, 76(10), 1243–1245. <https://doi.org/10.1063/1.125997>.
12. Meerholz, K., & Müller, D. C. (2001). Outsmarting Waveguide Losses in Thin-Film Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, 11(4), 251–253. [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200108\)11:4<251::aid-adfm251>3.0.co;2-y](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200108)11:4<251::aid-adfm251>3.0.co;2-y).
13. Wang, Z., Cheng, S., Fukuda, K., Hu, W., Xu, X., & Someya, T. (2024). Flexible near-infrared organic photodetectors for emergent wearable applications. *Wearable Electronics*, 1, 53–77. <https://doi.org/10.1016/j.wees.2024.04.001>.
14. Chow, P. C. Y., & Someya, T. (2019). Organic Photodetectors for Next-Generation Wearable Electronics. *Advanced Materials*, 1902045. <https://doi.org/10.1002/adma.201902045>.
15. Angione, M. D., Pilolli, R., Cotrone, S., Magliulo, M., Mallardi, A., Palazzo, G., ..., & Torsi, L. (2011). Carbon based materials for electronic bio-sensing. *Materials Today*, 14(9), 424–433. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(11\)70187-0](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(11)70187-0).
16. Li, Q., Guo, Y., & Liu, Y. (2019). Exploration of Near-Infrared Organic Photodetectors. *Chemistry of Materials*, 31(17), 6359–6379. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00966>.
17. Wang, Y., Yang, M., Yin, B., Wu, B., Liu, G., Jeong, S., Zhang, Y., Yang, C., He, Z., Huang, F., Cao, Y., & Duan, C. (2024). An A–D–A'–D–A-type narrow bandgap electron acceptor based on selenophene-flanked diketopyrrolopyrrole for sensitive near-infrared photodetection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(49), 66846–66856. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c15365>.

18. Xie, Y., & Li, Z. (2018). Triboluminescence: Recalling Interest and New Aspects. *Chem*, 4(5), 943–971. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.01.001>.
19. Chang, K., Li, Q., & Li, Z. (2020) Advances in Mechanoluminescence and Its Applications. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 40(11), 3656-3671. <https://doi.org/10.6023/cjoc202006052>.
20. Baldo, M. A., O'Brien, D. F., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (1999). Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. *Physical Review B*, 60(20), 14422–14428. <https://doi.org/10.1103/physrevb.60.14422>.
21. Rothberg, L. J., & Lovinger, A. J. (1996). Status of and prospects for organic electroluminescence. *Journal of Materials Research*, 11(12), 3174–3187. <https://doi.org/10.1557/jmr.1996.0403>.
22. Kondakov, D. Y. (2009). Role of triplet-triplet annihilation in highly efficient fluorescent devices. *Journal of the Society for Information Display*, 17(2), 137-143. <https://doi.org/10.1889/jsid17.2.137>.
23. Dedeian, K., Djurovich, P. I., Garces, F. O., Carlson, G., & Watts, R. J. (1991). A new synthetic route to the preparation of a series of strong photoreducing agents: fac-tris-ortho-metalated complexes of iridium(III) with substituted 2-phenylpyridines. *Inorganic Chemistry*, 30(8), 1685–1687. <https://doi.org/10.1021/ic00008a003>.
24. Li, W., Liu, D., Shen, F., Ma, D., Wang, Z., Feng, T., ..., & Ma, Y. (2012). A Twisting Donor-Acceptor Molecule with an Intercrossed Excited State for Highly Efficient, Deep-Blue Electroluminescence. *Advanced Functional Materials*, 22(13), 2797–2803. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200116>.
25. Wang, Y., Yang, J., Gong, Y., Fang, M., Li, Z., & Tang, B. Z. (2020). Host-guest materials with room temperature phosphorescence: Tunable emission color and thermal printing patterns. *SmartMat.*, e1006. <https://doi.org/10.1002/smm2.1006>.
26. Fang, M.-M., Yang, J., & Li, Z. (2019). Recent Advances in Purely Organic Room Temperature Phosphorescence Polymer. *Chinese Journal of Polymer Science*, 37, 383-393. <https://doi.org/10.1007/s10118-019-2218-z>.

27. Xie, Y., Ge, Y., Peng, Q., Li, C., Li, Q., & Li, Z. (2017). How the Molecular Packing Affects the Room Temperature Phosphorescence in Pure Organic Compounds: Ingenious Molecular Design, Detailed Crystal Analysis, and Rational Theoretical Calculations. *Advanced Materials*, 29(17), 1606829. <https://doi.org/10.1002/adma.201606829>.
28. Li, Z. (2020). 9,9-Dimethylxanthene Derivatives: New RTP Family Member and the Adjustable Performance through Substituent Effect. *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 9946-9951 <https://doi.org/10.1002/anie.201916057>.
29. Li, Q., & Li, Z. (2020). Molecular Packing: Another Key Point for the Performance of Organic and Polymeric Optoelectronic Materials. *Accounts of Chemical Research*, 53(4), 962-973. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00060>.
30. Volz, D., Wallesch, M., Flechon, C., Danz, M., Verma, A., Navarro, J. M., Zink, D. M., Bräse, S., & Baumann, T. (2015). From iridium and platinum to copper and carbon: New avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes. *Green Chemistry*, 17(4), 1988-2011. <https://doi.org/10.1039/C4GC02195A>.
31. Yang, J., Fang, M., & Li, Z. (2020). Stimulus-responsive room temperature phosphorescence in purely organic luminogens. *InfoMat.*, 2, 791-806. <https://doi.org/10.1002/inf2.12107>.
32. Yang, J., Gao, H., Wang, Y., Yu, Y., Gong, Y., Fang, M., ... Li, Z. (2019). The odd-even effect of alkyl chain in organic room temperature phosphorescence luminogens and the corresponding in vivo imaging. *Materials Chemistry Frontiers*, 3, 1391-1397. <https://doi.org/10.1039/c9qm00108e>.
33. Dang, Q., Jiang, Y., Wang, J., Wang, J., Zhang, Q., Zhang, M., ..., & Li, Z. (2020). Room-Temperature Phosphorescence Resonance Energy Transfer for Construction of Near-Infrared Afterglow Imaging Agents. *Advanced Materials*, 32, 2006752. <https://doi.org/10.1002/adma.202006752>.
34. Xie, Y., & Li, Z. (2017). Thermally Activated Delayed Fluorescent Polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(4), 575-584. <https://doi.org/10.1002/pola.28448>.

35. Che, W., Xie, Y., & Li, Z. (2020). Structural design of Blue-to-Red Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules by Adjusting the Strength between Donor and Acceptor. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 9, 1262-1276. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202000128>.
36. Yang, Z., Mao, Z., Xie, Z., Zhang, Y., Liu, S., Zhao, J., ..., & Aldred, M. P. (2017). Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chemical Society Reviews*, 46(3), 915–1016. <https://doi.org/10.1039/c6cs00368k>.
37. Endo, A., Sato, K., Yoshimura, K., Kai, T., Kawada, A., Miyazaki, H., & Adachi, C. (2011). Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 98(8), 083302. <https://doi.org/10.1063/1.3558906>.
38. Cai, X., Li, X., Xie, G., He, Z., Gao, K., Liu, K., ..., & Su, S.-J. (2016). “Rate-limited effect” of reverse intersystem crossing process: the key for tuning thermally activated delayed fluorescence lifetime and efficiency roll-off of organic light emitting diodes. *Chemical Science*, 7(7), 4264–4275. <https://doi.org/10.1039/c6sc00542j>.
39. Tao, Y., Yuan, K., Chen, T., Xu, P., Li, H., Chen, R., ..., & Huang, W. (2014). Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. *Advanced Materials*, 26(47), 7931–7958. <https://doi.org/10.1002/adma.201402532>.
40. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., & Adachi, C. (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 492(7428), 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature11687>.
41. Chen, D., Li, W., Gan, L., Wang, Z., Li, M., & Su, S.-J. (2020). Non-noble-metal-based organic emitters for OLED applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 142, 100581-118980. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100581>.
42. Moral, M., Muccioli, L., Son, W.-J., Olivier, Y., & Sancho-García, J. C. (2014). Theoretical Rationalization of the Singlet–Triplet Gap in OLEDs Materials: Impact of Charge-Transfer Character. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(1), 168–177. <https://doi.org/10.1021/ct500957s>.

43. Wong, M. Y., & Zysman-Colman, E. (2017). Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 29(22), 1605444. <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>.
44. Tanaka, H., Shizu, K., Nakanotani, H., & Adachi, C. (2013). Twisted Intramolecular Charge Transfer State for Long-Wavelength Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Chemistry of Materials*, 25(18), 3766–3771. <https://doi.org/10.1021/cm402428a>.
45. Hatakeyama, T., Shiren, K., Nakajima, K., Nomura, S., Nakatsuka, S., Kinoshita, K., ... Ikuta, T. (2016). Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO-LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect. *Advanced Materials*, 28(14), 2777–2781. <https://doi.org/10.1002/adma.201505491>.
46. Kondo, Y., Yoshiura, K., Kitera, S., Nishi, H., Oda, S., Gotoh, H., ..., & Hatakeyama, T. (2019). Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter. *Nature Photonics*, 13, 678–682. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0476-5>.
47. Liang, X., Yan, Z.-P., Han, H.-B., Wu, Z.-G., Zheng, Y.-X., Meng, H., ..., & Huang, W. (2018). Peripheral Amplification of Multi-Resonance Induced Thermally Activated Delayed Fluorescence for Highly Efficient OLEDs. *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 11316–11320. <https://doi.org/10.1002/anie.201806323>.
48. Yuan, Y., Tang, X., Du, X., Hu, Y., Yu, Y., Jiang, Z., ..., & Lee, S. (2019). The Design of Fused Amine/Carbonyl System for Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence: Novel Multiple Resonance Core and Electron Acceptor. *Advanced Optical Materials*, 7(7), 1801536. <https://doi.org/10.1002/adom.201801536>.
49. Pan, Y., Li, W., Zhang, S., Yao, L., Gu, C., Xu, H., Yang, B., & Ma, Y. (2014). High yields of singlet excitons in organic electroluminescence through two paths of cold and hot excitons. *Advanced Optical Materials*, 2(6), 510–515. <https://doi.org/10.1002/adom.201400106>.

50. Bharmoria, P., Bildirir, H., & Moth-Poulsen, K. (2020). Triplet–triplet annihilation based near infrared to visible molecular photon upconversion. *Chemical Society Reviews*, 49, 6529–6554. <https://doi.org/10.1039/d0cs00257g>.
51. Yang, D., Han, J., Liu, M., & Duan, P. (2018). Photon Upconverted Circularly Polarized Luminescence via Triplet–Triplet Annihilation. *Advanced Materials*, 31(45), 1805683. <https://doi.org/10.1002/adma.201805683>.
52. Penfold, T. J., Gindensperger, E., Daniel, C., & Marian, C. M. (2018). Spin-Vibronic Mechanism for Intersystem Crossing. *Chemical Reviews*, 118(15), 6975–7025. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00617>.
53. Lee, S. Y., Yasuda, T., Yang, Y. S., Zhang, Q., & Adachi, C. (2014). Luminous Butterflies: Efficient Exciton Harvesting by Benzophenone Derivatives for Full-Color Delayed Fluorescence OLEDs. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(25), 6402–6406. <https://doi.org/10.1002/anie.201402992>.
54. Yanai, N., & Kimizuka, N. (2017). New Triplet Sensitization Routes for Photon Upconversion: Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules, Inorganic Nanocrystals, and Singlet-to-Triplet Absorption. *Accounts of Chemical Research*, 50(10), 2487–2495. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00235>.
55. Mayr, C., Lee, S. Y., Schmidt, T. D., Yasuda, T., Adachi, C., & Brütting, W. (2014). Efficiency Enhancement of Organic Light-Emitting Diodes Incorporating a Highly Oriented Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter. *Advanced Functional Materials*, 24(33), 5232–5239. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400495>.
56. Ge, Y., & Huang, B. (2021). Light-emitting analogues based on triphenylamine modified quinoxaline and pyridine[2,3-b]pyrazine exhibiting different mechanochromic luminescence. *New Journal of Chemistry*, 45(25), 11304–11312. <https://doi.org/10.1039/d1nj01350e>.
57. Wong, M. Y., & Zysman-Colman, E. (2017). Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 29(22), 1605444. <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>.
58. Mubarok, H., Amin, A., Taehwan, I., & Jung, J. (2023). Triptycene-fused sterically shielded multi-resonance TADF emitter enables high-efficiency deep blue

OLEDs with reduced Dexter energy transfer. *Angewandte Chemie International Edition*, 135(32), e202306879. <https://doi.org/10.1002/ange.202306879>.

59. Méhes, G., Goushi, K., Potscavage, W. J., & Adachi, C. (2014). Influence of host matrix on thermally-activated delayed fluorescence: Effects on emission lifetime, photoluminescence quantum yield, and device performance. *Organic Electronics*, 15(9), 2027–2037. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.05.027>.

60. Li, W., Li, J., Liu, D., Wang, F., & Zhang, S. (2015). Bipolar host materials for high-efficiency blue phosphorescent and delayed-fluorescence OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(48), 12529–12538. <https://doi.org/10.1039/c5tc02997j>.

61. Lee, M.-H. (2020). Identification of host–guest systems in green TADF-based OLEDs with energy level matching based on a machine-learning study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1–9. <https://doi.org/10.1039/D0CP02871A>.

62. Wex, B., & Kaafarani, B. R. (2017). Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(34), 8622–8653. <https://doi.org/10.1039/c7tc02156a>.

63. Nishimoto, T., Yasuda, T., Lee, S. Y., Kondo, R., & Adachi, C. (2014). A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs. *Mater. Horiz.*, 1(2), 264–269. <https://doi.org/10.1039/c3mh00079f>.

64. Cui, L.-S., Kim, J. U., Nomura, H., Nakanotani, H., & Adachi, C. (2016). Benzimidazobenzothiazole-Based Bipolar Hosts to Harvest Nearly All of the Excitons from Blue Delayed Fluorescence and Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(24), 6864–6868. <https://doi.org/10.1002/anie.201601136>.

65. Yu, D., Zhao, F., Han, C., Xu, H., Li, J., Zhang, Z., ..., & Yan, P. (2011). Ternary Ambipolar Phosphine Oxide Hosts Based on Indirect Linkage for Highly Efficient Blue Electrophosphorescence: Towards High Triplet Energy, Low Driving Voltage and Stable Efficiencies. *Advanced Materials*, 24(4), 509–514. <https://doi.org/10.1002/adma.201104214>.

66. Chen, X., Zhang, X., Xiao, X., Wang, Z., & Zhao, J. (2023). Recent developments on understanding charge transfer in molecular electron donor-acceptor systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(9), e202216010. <https://doi.org/10.1002/anie.202216010>.
67. Yu, L., Wu, Z., Xie, G., Zhong, C., Zhu, Z., Ma, D., & Yang, C. (2018). An Efficient Exciton Harvest Route for High-Performance OLEDs Based on Aggregation-Induced Delayed Fluorescence. *Chem. Commun.*, 54(11), 1379–1382. <https://doi.org/10.1039/C7CC09925H>.
68. Sasabe, H., Hayasaka, Y., Komatsu, R., Nakao, K., & Kido, J. (2016). Highly Luminescent π -Conjugated Terpyridine Derivatives Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Chemistry - A European Journal*, 23(1), 114–119. <https://doi.org/10.1002/chem.201604303>.
69. Miller, D.A.B. (1996). Optical Physics of Quantum Wells. In *Quantum Dynamics of Simple Systems* (pp. 239 - 266). Institute of Physics, London. <https://doi.org/10.1201/9781003072973-9>.
70. Fox, M., & Ispasoiu, R. (2006). Quantum Wells, Superlattices, and Band-Gap Engineering. In *Springer Handbooks* (pp. 1021 – 1040). Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7_42.
71. Blood, P. (1999). Visible-emitting quantum well lasers. In A. Miller, M. Ebrahimzadeh, & D. M. Finlayson (Eds.), *Semiconductor quantum optoelectronics* (pp. 193–211). Institute of Physics. <https://doi.org/10.1201/9781003072829>.
72. Zhao, H., Liu, G., Zhang, J., Poplawsky, J.D., Dierolf, V., & Tansu, N. (2011). Approaches for high internal quantum efficiency green InGaN light-emitting diodes with large overlap quantum wells. *Optics Express*, 19(S4), 991 – 1007. <https://doi.org/10.1364/OE.19.00A991>.
73. Piprek, J. (2010). Efficiency droop in nitride-based light emitting diodes. *Physica Status Solidi A*, 207(10), 2217 – 2225. <https://doi.org/10.1002/pssa.201026149>.
74. Zhao, H., Liu, G., Zhang, J., Arif, R.A., & Tansu, N. (2013). Analysis of internal quantum efficiency and current injection efficiency in III-nitride light emitting

diodes. *Journal of Display Technology*, 9(4), 212 – 225.
<https://doi.org/10.1109/JDT.2013.2250252>.

75. Lin, G.-B., Meyaard, D., Cho, J., Schubert, E.F., Shim, H., & Sone, C. (2012). Analytic model for the efficiency droop in semiconductors with asymmetric carrier transport properties based on drift-induced reduction of injection efficiency. *Applied Physics Letters*, 100(16), 161106. <https://doi.org/10.1063/1.4704366>.

76. Xie, Z., Huang, J., Li, C., Liu, S., Li, Y., Wang, Y., & Shen, J. (1999). Organic multiple-quantum well white electroluminescent devices. *Synthetic Metals*, 106(1), 71 – 74. https://resolver.scholarsportal.info/resolve/03796779/v106i0001/71_omwwed.xml.

77. Xie, Z., Huang, J., Li, C., Chen, B., Liu, S., Li, Y., Wang, Y., & Shen, J. (1999). High efficient green emission from organic multi-quantum wells structure. *Chinese Physics Letters*, 16(2), 149 – 151. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/16/2/026>.

78. Sato, Y., & Kanai, H. (1994). Stability of organic electroluminescent diodes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 253, 143 - 150. <https://doi.org/10.1080/10587259408055253>.

79. So, F.F., VanSlyke, S.R., Shi, Y.Q., & Steier, W.H. (1990). Quasi-epitaxial growth of organic multiple quantum well structures by organic molecular beam deposition. *Applied Physics Letters*, 56(7), 674 – 676. <https://doi.org/10.1063/1.102733>.

80. So, F.F., & Forrest, S.R. (1991). Evidence for exciton confinement in crystalline organic multiple quantum wells. *Physical Review Letters*, 66(20), 2649 - 2652. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2649>.

81. Li, F., Tang, H., Andereg, J., & Shinar, J. (1997). Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode. *Applied Physics Letters*, 70(10), 1233 - 1235. <https://doi.org/10.1063/1.118539>.

82. Shimada, T., Hamaguchi, K., Koma, A., & Ohuchi, F.S. (1998). Electronic structures at the interfaces between copper phthalocyanine and layered materials. *Applied Physics Letters*, 72(15), 1869-1871. <https://doi.org/10.1063/1.121210>.

83. Parthasarathy, G., Burrows, P.E., Khalfin, V., Kozlov, V.G., & Forrest, S.R. (1998). A metal-free cathode for organic semiconductor devices. *Applied Physics Letters*, 72(17), 2138 – 2140. <https://doi.org/10.1063/1.121301>.

84. Huang, J., Yang, K., Xie, Z., Chen, B., Jiang, H., Liu, S. (1998). Effect of well number on organic multiple-quantum-well electroluminescent device characteristics. *Applied Physics Letters*, 73(23), 3348 – 3350. <https://doi.org/10.1063/1.122765>.

85. Fujita, S., Nakazawa, T., Asano, M., & Fujita, S. (2000). Comparative study of photoluminescence dynamics of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic multilayer structures with different types of energy lineups. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(9R), 5301–5309. <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.39.5301>.

86. Tada, N., Tatsuhara, S., Fujii, A., Ohmori, Y., & Yoshino, K. (1997). Nonlinear emission from 8-hydroxyquinoline aluminum and diamine derivative superlattice structures excited by third-harmonic-generation from Nd:YAG laser light. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, 421–424. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.L421>.

87. Fujii, A., Yoshida, M., Ohmori, Y., & Yoshino, K. (1995). Polarization anisotropy of organic electroluminescent diode with periodic multilayer structure utilizing 8-hydroxyquinoline aluminum and aromatic diamine. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(5B), 621–624. <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.34.L621/meta>.

88. Ohmori, Y., Fujii, A., Uchida, M., Morishima, C., & Yoshino, K. (1993). Fabrication and characteristics of 8-hydroxyquinoline aluminum/aromatic diamine organic multiple quantum well and its use for electroluminescent diode. *Applied Physics Letters*, 62(25), 3250–3252. <https://doi.org/10.1063/1.109089>.

89. Matsushima, T., Jin, G.-H., & Murata, H. (2008). Marked improvement in electroluminescence characteristics of organic light-emitting diodes using an ultrathin hole-injection layer of molybdenum oxide. *Journal of Applied Physics*, 104, 054501. <https://doi.org/10.1063/1.2974089>.

90. Zhang, H. M., & Choy, W. C. H. (2008). Indium tin oxide modified by Au and vanadium pentoxide as an efficient anode for organic light-emitting devices. *IEEE*

Transactions on Electron Devices, 55(9), 2517–2520.
<https://doi.org/10.1109/TED.2008.927387>.

91. Pommerehne, J., Vestweber, H., Tak, Y. H., & Bäessler, H. (1996). Transient electroluminescence from single- and double-layer light-emitting diodes (LEDs) based on polymer blends. *Synthetic Metals*, 76, 67–70. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(95\)03421-F](https://doi.org/10.1016/0379-6779(95)03421-F).

92. Dastan, D., Gosavi, S. W., & Chaure, N. B. (2015). Studies on electrical properties of hybrid polymeric gate dielectrics for field-effect transistors. *Macromolecular Symposia*, 347(1), 81–86. <https://doi.org/10.1002/masy.201400042>.

93. Dastan, D. (2017). Effect of preparation methods on the properties of titania nanoparticles: Solvothermal versus sol–gel. *Applied Physics A*, 123(11), 699. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1309-3>.

94. Ayobi, A., Mirnia, S. N., Roknabadi, M. R., & Bahari, A. (2019). The effects of MoO₃/TPD multiple quantum well structures on the performance of organic light-emitting diodes (OLEDs). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 3952–3958. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00680-y>.

95. Kanai, K., Koizumi, K., Ouchi, S., Tsukamoto, Y., Sakanoue, K., Ouchi, Y., & Seki, K. (2010). Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer. *Organic Electronics*, 11(2), 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.10.013>.

96. Chan, J., Lu, A. W., Ng, A. M. C., Djurišić, A. B., & Rakić, A. D. (2006). Organic quantum well light-emitting diodes. *Proceedings of SPIE*, 6038, 60381M. <https://doi.org/10.1117/12.638370>.

97. Deva, L., Stakhira, P., Fitio, V., Guminilovych, R., Stanitska, M., & Volyniuk, D. (2025). Exploring Quantum Wells in OLED Technologies: A Comprehensive Review of Applications and Advancements. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 26(2), 02001 - 02047. <https://doi.org/10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2025.02001>.

98. Vakarchuk, I. O. (2004). Quantum mechanics. *Lviv: Ivan Franko National University of Lviv*, 784(2), 37–44.

https://scholar.google.com.ua/citations?view_op=view_citation&hl=en&user=u7sYzGkAAAAJ&citation_for_view=u7sYzGkAAAAJ:TIZ-Mc8IIK0C.

99. Fitio, V. M. (2011). Resonance levels of the potential well created by rectangular barriers of finite height. *Visnyk of Lviv Polytechnic National University, Electronics*, 708, 173–179. <https://ena.lpnu.ua:8443/server/api/core/bitstreams/b2c49d10-7786-42ac-a6a2-4706b4beff99/content>.

100. Qian, G., & Wang, Z. Y. (2010). Near-infrared organic compounds and emerging applications. *Chemistry - A European Journal*, 5(5), 1006–1029. <https://doi.org/10.1002/asia.200900596>.

101. Zampetti, A., Minotto, A., & Cacialli, F. (2019). Near-infrared (NIR) organic light-emitting diodes (OLEDs): Challenges and opportunities. *Advanced Functional Materials*, 29, 1807623. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807623>.

102. Kim, J. H., Yun, J. H., & Lee, J. Y. (2018). Recent progress of highly efficient red and near-infrared thermally activated delayed fluorescent emitters. *Advanced Optical Materials*, 6, 1800255. <https://doi.org/10.1002/adom.201800255>.

103. Xu, D., Li, X., Ju, H., Zhu, Y., & Deng, Z. (2011). A novel red organic light-emitting diode with ultrathin DCJTb and Rubrene layers. *Displays*, 32(2), 92–95. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2011.01.002>.

104. Vasilopoulou, M., Fakharuddin, A., García de Arquer, F. P., Georgiadou, D., Kim, H., Yusoff, A., Gao, F., Nazeeruddin, M., Bolink, H., & Sargent, E. (2021). Advances in solution-processed near-infrared light-emitting diodes. *Nature Photonics*, 15(9), 656–669. <https://doi.org/10.1038/s41566-021-00855-2>.

105. Hu, Y., Yuan, Y., Shi, Y.-L., Li, D., Jiang, Z.-Q., & Liao, L.-S. (2018). Efficient near-infrared emission by adjusting the guest-host interactions in thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 28(32), 1802597. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802597>.

106. Yeh, N. G., Wu, C.-H., & Cheng, T. C. (2010). Light-emitting diodes - their potential in biomedical applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(8), 2161–2166. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.02.015>.

107. Zhang, Q., Li, B., Huang, S., Nomura, H., Tanaka, H., & Adachi, C. (2014). Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nature Photonics*, 8(4), 326–332. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.12>.
108. Shimizu, M., Kaki, R., Takeda, Y., Hiyama, T., Nagai, N., Yamagishi, H., & Furutani, H. (2012). 1,4-Bis(diarylamino)-2,5-bis(4-cyanophenylethenyl)benzenes: Fluorophores exhibiting efficient red and near-infrared emissions in solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, 124(17), 4171–4175. <https://doi.org/10.1002/ange.201108943>.
109. Caspar, J. V., Kober, E. M., Sullivan, B. P., & Meyer, T. J. (1982). Application of the energy gap law to the decay of charge-transfer excited states. *Journal of the American Chemical Society*, 104(2), 630–632. <https://doi.org/10.1021/ja00366a051>.
110. Park, T. J., Jeon, W. S., Choi, J. W., Pode, R., Jang, J., & Kwon, J. H. (2009). Efficient multiple triplet quantum well structures in organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, 95(10), 103303. <https://doi.org/10.1063/1.3224190>.
111. Jeon, W. S., Park, T. J., Kim, S. Y., Pode, R., Jang, J., & Kwon, J. H. (2009). Ideal host and guest system in phosphorescent OLEDs. *Organic Electronics*, 10(2), 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.11.012>.
112. Kim, Y., Jeon, W. S., Park, T. J., Pode, R., Jang, J., & Kwon, J. H. (2009). Low voltage efficient simple p-i-n type electrophosphorescent green organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, 94(13), 133303. <https://doi.org/10.1063/1.3114378>.
113. Tsuboi, T., Jeon, W. S., & Kwon, J. H. (2009). Observation of phosphorescence from fluorescent organic material Bebq2 using phosphorescent sensitizer. *Optical Materials*, 31(12), 1755–1758. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.07.017>.
114. Li, C., Duan, R., Liang, B., Han, G., Wang, S., Ye, K., Liu, Y., Yi, Y., & Wang, Y. (2017). Deep-Red to Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Solid Films and Electroluminescent Devices. *Angewandte*

<https://doi.org/10.1002/anie.201706464>.

115. Liu, S. M., Li, B., Zhang, L. M., & Yue, S. M. (2011). Low-voltage, high efficiency nondoped phosphorescent organic light-emitting devices with double-quantum-well structure. *Applied Physics Letters*, 98(16), 163301. <https://doi.org/10.1063/1.3581216>.

116. Data, P., Pander, P., Okazaki, M., Takeda, Y., Minakata, S., Monkman, A. P. (2016). Dibenzo[a,j]phenazine-Cored Donor-Acceptor-Donor Compounds as Green-to-Red/NIR Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitters. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(19), 5739–5744. <https://doi.org/10.1002/anie.201600113>.

117. Ohmori, Y., Fujii, A., Uchida, M., Morishima, C., & Yoshino, K. (1993). Observation of spectral narrowing and emission energy shift in organic electroluminescent diode utilizing 8-hydroxyquinoline aluminum/aromatic diamine multilayer structure. *Applied Physics Letters*, 63(14), 1871–1873. <https://doi.org/10.1063/1.110632>.

118. Yuan, Y., Hu, Y., Zhang, Y.-X., Lin, J.-D., Wang, Y.-K., Jiang, Z.-Q., Liao, L.-S., & Lee, S.-T. (2017). Over 10% EQE near-infrared electroluminescence based on a thermally activated delayed fluorescence emitter. *Advanced Functional Materials*, 27(26), 1700986. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700986>.

119. Kim, D.-H., D'Aléo, A., Chen, X.-K., Sandanayaka, A. D. S., Yao, D., Zhao, L., Komino, T., Zaborova, E., Canard, G., Tsuchiya, Y., Choi, E., Wu, J. W., Fages, F., Brédas, J.-L., Ribierre, J.-C., & Adachi, C. (2018). High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter. *Nature Photonics*, 12(2), 98–104. <https://doi.org/10.1038/s41566-017-0087-y>.

120. Sun, Y., Sun, W., Liu, W., Li, X., Yin, J., & Zhou, L. (2022). Efficient nondoped pure red/near-infrared TADF OLEDs by designing and adjusting double quantum wells structure. *ACS Applied Electronic Materials*, 4(7), 3615–3622. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00531>.

121. Sun, Y., Sun, W., Zhang, D., Yin, J., Mao, M., & Zhou, L. (2023). Deep-red organic light-emitting diodes with increased external quantum efficiency and extended operational lifetime by managing the composition of mixed cohosts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(39), 19378–19385. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c04174>.
122. Zhao, H., Liu, W., Cui, R., Feng, S., Sun, Y., Zhou, L., & Qin, D. (2022). Effects of charge mobilities and exciton blocking capabilities of charge blocking layers on the performance of organic light-emitting diodes. *Displays*, 74, 102287. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2022.102287>.
123. Zhao, X., Zhou, L., Zhu, Q., Cui, R., Cui, Y., Liu, W., Wang, J., & Mi, X. (2021). Efficient red electroluminescent devices with very low operation voltage by utilizing hole and electron transport materials as the host. *Thin Solid Films*, 717, 138474. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138474>.
124. Su, S.-J., Chiba, T., Takeda, T., & Kido, J. (2008). Pyridine-containing triphenylbenzene derivatives with high electron mobility for highly efficient phosphorescent OLEDs. *Advanced Materials*, 20(11), 2125–2130. <https://doi.org/10.1002/adma.200701730>.
125. Wang, J., Yu, J., Li, L., Wang, T., Yuan, K., & Jiang, Y. (2008). Low roll-off power efficiency organic light-emitting diodes consisted of nondoped ultrathin phosphorescent layer. *Applied Physics Letters*, 92(13), 133308. <https://doi.org/10.1063/1.2907692>.
126. He, G., Pfeiffer, M., Leo, K., Hofmann, M., Birnstock, J., Pudzich, R., & Salbeck, J. (2004). High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers. *Applied Physics Letters*, 85(17), 3911–3913. <https://doi.org/10.1063/1.1812378>.
127. Kudo, K., & Moriizumi, T. (1981). Spectrum-controllable color sensors using organic dyes. *Applied Physics Letters*, 39(8), 609–611. <https://doi.org/10.1063/1.92820>.
128. Liu, C., Wang, K., Gong, X., & Heeger, A. J. (2016). Low bandgap semiconducting polymers for polymeric photovoltaics. *Chemical Society Reviews*, 45(17), 4825–4846. <https://doi.org/10.1039/c5cs00650c>.

129. Lim, S.-J., Leem, D.-S., Park, K.-B., Kim, K.-S., Sul, S., Na, K., ..., & Lee, S. (2015). Organic-on-silicon complementary metal–oxide–semiconductor colour image sensors. *Scientific Reports*, 5(1), 7708. <https://doi.org/10.1038/srep07708>.
130. Liu, Y., Pharr, M., & Salvatore, G. A. (2017). Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring. *ACS Nano*, 11(10), 9614–9635. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04898>.
131. Wienk, M. M., Struijk, M. P., & Janssen, R. A. J. (2006). Low band gap polymer bulk heterojunction solar cells. *Chemical Physics Letters*, 422(4-6), 488–491. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.03.027>.
132. Perzon, E., Wang, X., Admassie, S., Inganäs, O., & Andersson, M. R. (2006). An alternating low band-gap polyfluorene for optoelectronic devices. *Polymer*, 47(12), 4261–4268. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.110>.
133. Morimune, T., Kajii, H., & Ohmori, Y. (2006). *Photoresponse Properties of a High-Speed Organic Photodetector Based on Copper–Phthalocyanine Under Red Light Illumination*. *IEEE Photonics Technology Letters*, 18(24), 2662–2664. <https://doi.org/10.1109/LPT.2006.887786>.
134. Pierre, A., & Arias, A. C. (2016). Solution-processed image sensors on flexible substrates. *Flexible and Printed Electronics*, 1(4), 043001. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/1/4/043001>.
135. Lipomi, D. J., & Bao, Z. (2017). Stretchable and ultraflexible organic electronics. *MRS Bulletin*, 42(02), 93–97. <https://doi.org/10.1557/mrs.2016.325>.
136. Han, D., Khan, Y., Ting, J., King, S. M., Yaacobi-Gross, N., Humphries, M. J., ..., & Arias, A. C. (2017). Flexible Blade-Coated Multicolor Polymer Light-Emitting Diodes for Optoelectronic Sensors. *Advanced Materials*, 29(22), 1606206. <https://doi.org/10.1002/adma.201606206>.
137. Jung, S., Sou, A., Banger, K., Ko, D.-H., Chow, P. C. Y., McNeill, C. R., & Sirringhaus, H. (2014). All-Inkjet-Printed, All-Air-Processed Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(14), 1400432. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400432>.
138. Natali, D., & Caironi, M. (2016). Organic photodetectors. *Photodetectors*, 195–254. <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-445-1.00007-5>.

139. Clarke, T. M., & Durrant, J. R. (2010). Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, *110*(11), 6736–6767. <https://doi.org/10.1021/cr900271s>.
140. Brédas, J.-L., Norton, J. E., Cornil, J., & Coropceanu, V. (2009). Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. *Accounts of Chemical Research*, *42*(11), 1691–1699. <https://doi.org/10.1021/ar900099h>.
141. Menke, S. M., & Holmes, R. J. (2014). Exciton diffusion in organic photovoltaic cells. *Energy Environ. Sci.*, *7*(2), 499–512. <https://doi.org/10.1039/c3ee42444h>.
142. Vezie, M. S., Few, S., Meager, I., Pieridou, G., Dörling, B., Ashraf, R. S., ... Nelson, J. (2016). Exploring the origin of high optical absorption in conjugated polymers. *Nature Materials*, *15*(7), 746–753. <https://doi.org/10.1038/nmat4645>.
143. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., & Heeger, A. J. (1995). Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, *270*(5243), 1789–1791. <https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789>.
144. Halls, J. J. M., Walsh, C. A., Greenham, N. C., Marseglia, E. A., Friend, R. H., Moratti, S. C., & Holmes, A. B. (1995). Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, *376*(6540), 498–500. <https://doi.org/10.1038/376498a0>.
145. Chow, P. C. Y., Bayliss, S. L., Lakhwani, G., Greenham, N. C., & Friend, R. H. (2015). In Situ Optical Measurement of Charge Transport Dynamics in Organic Photovoltaics. *Nano Letters*, *15*(2), 931–935. <https://doi.org/10.1021/nl503687u>.
146. Cnops, K., Rand, B. P., Cheyng, D., Verreert, B., Empl, M. A., & Heremans, P. (2014). 8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer. *Nature Communications*, *5*(1), 3406. <https://doi.org/10.1038/ncomms4406>.
147. Baeg, K.-J., Binda, M., Natali, D., Caironi, M., & Noh, Y.-Y. (2013). Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors. *Advanced Materials*, *25*(31), 4267–4295. <https://doi.org/10.1002/adma.201204979>.

148. Wu, C., Kim, T. W., Guo, T., & Li, F. (2017). Wearable ultra-lightweight solar textiles based on transparent electronic fabrics. *Nano Energy*, 32, 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.040>.

149. Wang, K., Liu, C., Meng, T., Yi, C., & Gong, X. (2016). Inverted organic photovoltaic cells. *Chemical Society Reviews*, 45(10), 2937–2975. <https://doi.org/10.1039/c5cs00831j>.

150. Wu, G., Fu, R., Chen, J., Yang, W., Ren, J., Guo, X., ..., & Chen, H. (2018). Perovskite/Organic Bulk-Heterojunction Integrated Ultrasensitive Broadband Photodetectors with High Near-Infrared External Quantum Efficiency over 70%. *Small*, 14, 1802349. <https://doi.org/10.1002/sml.201802349>.

151. Yang, D., & Ma, D. (2013). 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane for fast response organic photodetectors with high external efficiency and low leakage current. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(10), 2054–2060. <https://doi.org/10.1039/c3tc00564j>.

152. Zhong, Z., Bu, L., Zhu, P., Xiao, T., Fan, B., Ying, L., ..., & Cao, Y. (2019). Dark Current Reduction Strategy via a Layer-By-Layer Solution Process for a High-Performance All-Polymer Photodetector. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(8), 8350–8356. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20981>.

153. Torsi, L., Magliulo, M., Manoli, K., & Palazzo, G. (2013). Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 42(22), 8612. <https://doi.org/10.1039/c3cs60127g>.

154. Vandewal, K. (2016). Interfacial Charge Transfer States in Condensed Phase Systems. *Annual Review of Physical Chemistry*, 67(1), 113–133. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040215-112144>.

155. Vandewal, K., Ma, Z., Bergqvist, J., Tang, Z., Wang, E., Henriksson, P., ..., & Inganäs, O. (2012). Quantification of Quantum Efficiency and Energy Losses in Low Bandgap Polymer:Fullerene Solar Cells with High Open-Circuit Voltage. *Advanced Functional Materials*, 22(16), 3480–3490. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200608>.

156. Bergmann, L., Zink, D. M., Bräse, S., Baumann, T., & Volz, D. (2016). Metal–Organic and Organic TADF-Materials: Status, Challenges and

Characterization. *Topics in Current Chemistry*, 374(3), 374:22.
<https://doi.org/10.1007/s41061-016-0022-6>.

157. Montes, V. A.; Pohl, R.; Shinar, J.; Anzenbacher, P. Jr. (2006). Effective Manipulation of the Electronic Effects and Its Influence on the Emission of 5-Substituted Tris(8-quinolinolate) Aluminum(III) Complexes. *Chemistry: A European Journal*, 12(17), 4523—4535. <https://doi.org/10.1002/chem.200501403>.

158. Ledwon, P.; Motyka, R.; Ivaniuk, K.; Pidluzhna, A.; Martyniuk, N.; Stakhira, P.; Baryshnikov, G.; Minaev, B. F.; Ågren, H. (2020). The Effect of Molecular Structure on the Properties of Quinoxaline-Based Molecules for OLED Applications. *Dye. Pigment.*, 173, 108008. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2019.108008>.

159. Wen, Z.; Yang, T.; Zhang, D.; Wang, Z.; Dong, S.; Xu, H.; Miao, Y.; Zhao, B.; Wang, H. (2022). A Multifunctional Luminescent Material Based on Quinoxaline and Triphenylamine Groups: Polymorphism, Mechanochromic Luminescence, and Applications in High-Efficiency Fluorescent OLEDs. *J. Mater. Chem. C*, 10 (9), 3396–3403. <https://doi.org/10.1039/D1TC04285H>.

160. Yashwantrao, G.; Saha, S. (2021). Recent Advances in the Synthesis and Reactivity of Quinoxaline. *Org. Chem. Front.*, 8 (11), 2820–2862. <https://doi.org/10.1039/D0QO01575J>.

161. Tanwar, B.; Kumar, A.; Saha, N.; Chakraborti, A. K. (2024). Chapter 5 Water as Benign Reaction Medium for the Synthesis of Quinoxalines. *Aqueous-Mediated Synth.*, 151–182. <https://doi.org/10.1515/9783110985627-005>.

162. Tanwar, B.; Purohit, P.; Raju, B. N.; Kumar, D.; Kommi, D. N.; Chakraborti, A. K. (2015). An “All-Water” Strategy for Regiocontrolled Synthesis of 2-Aryl Quinoxalines. *RSC Adv.*, 5 (16), 11873–11883. <https://doi.org/10.1039/C4RA16568C>.

163. Wu, C. M.; Wu, M. X.; Zhang, B. H.; MeiTing, L.; Wang, D. D.; Wu, Y.; Yang, G. X.; Gou, L.; Wu, Z. (2023). The Effect of π -Linker Bulk on the Photophysical Properties of 2-Phenylfuro[2,3-b]Quinoxaline-Based FQ- π -FQ-Type Compounds. *New J. Chem.*, 47 (15), 7182–7188. <https://doi.org/10.1039/D2NJ05610K>.

164. Hussain, A.; Kanwal, F.; Irfan, A.; Hassan, M.; Zhang, J. (2023). Exploring the Influence of Engineering the Linker between the Donor and Acceptor Fragments on

Thermally Activated Delayed Fluorescence Characteristics. *ACS Omega*, 8 (17), 15638–15649. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.3C01098>.

165. Yu, L.; Wu, Z.; Xie, G.; Zhong, C.; Zhu, Z.; Ma, D.; Yang, C. (2018). An Efficient Exciton Harvest Route for High-Performance OLEDs Based on Aggregation-Induced Delayed Fluorescence. *Chem. Commun.*, 54 (11), 1379–1382. <https://doi.org/10.1039/C7CC09925H>.

166. Stephen, M.; Genevičius, K.; Juška, G.; Arlauskas, K.; Hiorns, R. C. (2017). Charge Transport and Its Characterization Using Photo-CELIV in Bulk Heterojunction Solar Cells. *Polym. Int.*, 66 (1), 13–25. <https://doi.org/10.1002/PI.5274>.

167. Tiwari, S., & Greenham, N. C. (2009). Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors. *Optical and Quantum Electronics*, 41(2), 69–89. <https://doi.org/10.1007/s11082-009-9323-0>.

168. Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R., & Brédas, J.-L. (2007). Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews*, 107(4), 926–952. <https://doi.org/10.1021/cr050140x>.

169. Li, J.; Zhuang, Z.; Zhu, X.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. (2020). 9,9-Dimethyl-9,10-Dihydroacridine Functionalized Phosphoindole Oxides with AIE Property for OLED Application. *J. Inf. Disp.*, 21 (3), 139–147. <https://doi.org/10.1080/15980316.2020.1784805>.

170. Баришніков Г. В. Органічні світловипромінювальні структури: колективна монографія / Г. В. Баришніков, І. І. Гельжинський, З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк, Б. П. Мінаєв, П. Й. Стахіра. – Львів: Видавництво "Львівської політехніки", 2020. – 236 с.

171. Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C.; Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. (2011). Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Adv. Mater.*, 23 (20), 2367–2371. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201004554>.

172. Miyamoto, E., Yamaguchi, Y., & Yokoyama, M. (1989). Ionization potential of organic pigment film by atmospheric photoelectron emission analysis. *Electrophotography*, 28, 364-370.

173. Sneha, M.; Lewis-Borrell, L.; Shchepanovska, D.; Bhattacharjee, A.; Tyler, J.; Orr-Ewing, A. J. (2020). Solvent-Dependent Photochemical Dynamics of a Phenoxazine-Based Photoredox Catalyst. *Zeitschrift für Phys. Chemie*, 234 (7–9), 1475–1494. <https://doi.org/10.1515/ZPCH-2020-1624>.

174. Tomkeviciene, A.; Matulaitis, T.; Guzauskas, M.; Andruleviciene, V.; Volyniuk, D.; Grazulevicius, J. V. (2019). Thianthrene and Acridan-Substituted Benzophenone or Diphenylsulfone: Effect of Triplet Harvesting via TADF and Phosphorescence on Efficiency of All-Organic OLEDs. *Org. Electron.*, 70, 227–239. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2019.04.025>.

175. © 2022 ACS Division of Organic Chemistry; https://organicchemistrydata.org/links/#chemical_data.

176. Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (3rd ed.). New York: Springer. p. 59. [ISBN 9780387312781](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3548-2_59).

177. Ban, X., Jiang, W., Sun, K., Yang, H., Miao, Y., Yang, F., Sun, Y., Huang, B., & Duan, L. (2015). Systematically tuning the Δ EST and charge balance property of bipolar hosts for low operating voltage and high power efficiency solution-processed electrophosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(19), 5004–5016. <https://doi.org/10.1039/c5tc00691k>.

178. Chen, D. G.; Lin, T. C.; Chen, C. L.; Chen, Y. T.; Chen, Y. A.; Lee, G. H.; Chou, P. T.; Liao, C. W.; Chiu, P. C.; Chang, C. H.; Lien, Y. J.; Chi, Y. (2018). Optically Triggered Planarization of Boryl-Substituted Phenoxazine: Another Horizon of TADF Molecules and High-Performance OLEDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (15), 12886–12896. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B00053>.

179. Vázquez, R. J.; Kim, H.; Zimmerman, P. M.; Goodson, T. (2019). Using Ultra-Fast Spectroscopy to Probe the Excited State Dynamics of a Reported Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Chromophore. *J. Mater. Chem. C*, 7 (14), 4210–4221. <https://doi.org/10.1039/C8TC05957H>.

180. Minaev, B. F.; Minaeva, V. A.; Evtuhov, Y. V. (2009). Quantum-Chemical Study of the Singlet Oxygen Emission. *Int. J. Quantum Chem.*, 109 (3), 500–515. <https://doi.org/10.1002/QUA.21783>.

181. Peter Atkins, Julio de Paula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 11th edition, 2006, 1085 p. — Part 13: Molecular Spectroscopy [http://www.rnlkwc.ac.in/pdf/study-](http://www.rnlkwc.ac.in/pdf/study-material/chemistry/Peter%20Atkins%20Julio%20de%20Paula%20Physical%20Chemistry%201.pdf)

[material/chemistry/Peter Atkins Julio de Paula Physical Chemistry 1 .pdf](http://www.rnlkwc.ac.in/pdf/study-material/chemistry/Peter%20Atkins%20Julio%20de%20Paula%20Physical%20Chemistry%201.pdf)

182. Rudnick, A. A.; Bagnich, S.; Wagner, D.; Athanasopolous, S.; Strohriegl, P.; Köhler, A. (2016). The Influence of Torsion on Excimer Formation in Bipolar Host Materials for Blue Phosphorescent OLEDs. *J. Chem. Phys.*, 144(21). <https://doi.org/10.1063/1.4953102>.

183. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. (2004). A New Hybrid Exchange–Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.*, 393(1–3), 51–57. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2004.06.011>.

184. Deva, L., Stanitska, M., Skhirtladze, L., Ali, A., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Obushak, M., Cekaviciute, M., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2024). Efficient Microwave Irradiation-Assisted Synthesis of Benzodioxinoquinoxaline and Its Donor-Variegated Derivatives Enabling Long-Lived Emission and Efficient Bipolar Charge Carrier Transport. *ACS Materials Au*, 4(6), 628-642. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.4c00050>.

185. Suzuki, K.; Kaji, H. (2023). Torsion Angle Analysis of a Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter in an Amorphous State Using Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 145(30), 16324–16329. <https://doi.org/10.1021/JACS.3C05204>.

186. Gaussian 16 Rev. C.01/C.02 Release Notes | Gaussian.com [https://gaussian.com/relnotes/\(accessed Dec 8, 2023\)](https://gaussian.com/relnotes/(accessed%20Dec%208,%202023)).

187. Penfold, T. J. (2015). On Predicting the Excited-State Properties of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *J. Phys. Chem. C*, 119(24), 13535–13544. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.5B03530>.

188. Shizu, K.; Tanaka, H.; Uejima, M.; Sato, T.; Tanaka, K.; Kaji, H.; Adachi, C. (2015). Strategy for Designing Electron Donors for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *J. Phys. Chem. C*, 119 (3), 1291–1297. <https://doi.org/10.1021/JP511061T>.

189. Wada, Y.; Wakisaka, Y.; Kaji, H. (2021). Efficient Direct Reverse Intersystem Crossing between Charge Transfer-Type Singlet and Triplet States in a Purely Organic Molecule. *ChemPhysChem*, 22 (7), 625–632. <https://doi.org/10.1002/CPHC.202001013>.
190. Shi, Y.; Ma, H.; Sun, Z.; Zhao, W.; Sun, G.; Peng, Q. (2022). Optimal Dihedral Angle in Twisted Donor–Acceptor Organic Emitters for Maximized Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 61 (51), e202213463. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202213463>.
191. Mennucci, B. (2012). Polarizable continuum model. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(3), 386–404. <https://doi.org/10.1002/wcms.1086>.
192. Wang, F., & Ziegler, T. (2005). A Simplified Relativistic Time-Dependent Density-Functional Theory Formalism for the Calculations of Excitation Energies Including Spin-Orbit Coupling Effect. *J. Chem. Phys.*, 123 (15), 154102. <https://doi.org/10.1063/1.2061187/347662>.
193. Obuchi, K., Komatsu, M., & Minami, K. (2007). High performance optical materials cyclo olefin polymer ZEONEX. *Proceedings of SPIE*, 6671, 66711I. <https://doi.org/10.1117/12.749910>.
194. Ward, J. S., Nobuyasu, R. S., Batsanov, A. S., Data, P., Monkman, A. P., Dias, F. B., & Bryce, M. R. (2016). The interplay of thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room temperature organic phosphorescence in sterically-constrained donor–acceptor charge-transfer molecules. *Chemical Communications*, 52(12), 2612–2615. <https://doi.org/10.1039/c5cc09645f>.
195. Jankus, V.; Data, P.; Graves, D.; McGuinness, C.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. (2014). Highly Efficient TADF OLEDs: How the Emitter–Host Interaction Controls Both the Excited State Species and Electrical Properties of the Devices to Achieve Near 100% Triplet Harvesting and High Efficiency. *Adv. Funct. Mater.*, 24 (39), 6178–6186. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201400948>.
196. Zhang, Y.; Aziz, H. (2017). Degradation Mechanisms in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices by Exciton-Polaron Interactions: Loss in Quantum

Yield versus Loss in Charge Balance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (1), 636–643. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B13823>.

197. Stakhira, P.; Cherpak, V.; Volynyuk, D.; Ivastchyshyn, F.; Hotra, Z.; Tataryn, V.; Luka, G. (2010). Characteristics of Organic Light Emitting Diodes with Copper Iodide as Injection Layer. *Thin Solid Films*, 518(23), 7016–7018. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2010.06.051>.

198. Kalinowski, J. (2009). Excimers and Exciplexes in Organic Electroluminescence. *Mater. Sci.*, 27(3), 735–756. https://materialscience.pwr.edu.pl/bi/vol27no3/articles/ms_15_kali.pdf.

199. Hong, X.; Zhang, D.; Yin, C.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Huang, T.; Wei, J.; Zeng, X.; Meng, G.; Wang, X.; Li, G.; Yang, D.; Ma, D.; Duan, L. (2022). TADF Molecules with π -Extended Acceptors for Simplified High-Efficiency Blue and White Organic Light-Emitting Diodes. *Chem*, 8(6), 1705–1719. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.02.017>.

200. Wang, J.; Liu, J.; Huang, S.; Wu, X.; Shi, X.; Chen, C.; Ye, Z.; Lu, J.; Su, Y.; He, G.; Zheng, Y. (2013). High Efficiency Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with a Low Roll-off at High Brightness. *Org. Electron.*, 14(11), 2854–2858. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2013.08.006>.

201. Yook, K. S.; Lee, J. Y. (2011). Solution Processed High Efficiency Blue and White Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using a High Triplet Energy Exciton Blocking Layer. *Org. Electron.*, 12(8), 1293–1297. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2011.04.014>.

202. Huang, Y.; Hsiang, E. L.; Deng, M. Y.; Wu, S. T. (2020). Mini-LED, Micro-LED and OLED Displays: Present Status and Future Perspectives. *Light Sci. Appl.* 2020 91, 9 (1), 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-0341-9>.

203. З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк, М. М. Чапран, О. Є. Білас, О. А. Маланчук. (2015). Розробка програмного комплексу для обрахунку електро-оптичних характеристик органічних світловиpromінювальних структур. *Східно - європейський журнал передових технологій*, 3/5(75), 4-7. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.43744>.

204. Data, P.; Takeda, Y. (2019). Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF- and RTP-Active Multifunctional Organic Materials. *Chem. – An Asian J.*, 14 (10), 1613–1636. <https://doi.org/10.1002/ASIA.201801791>.

205. Hosono, T.; Decarli, N. O.; Crocomo, P. Z.; Goya, T.; de Sousa, L. E.; Tohnai, N.; Minakata, S.; de Silva, P.; Data, P.; Takeda, Y. (2022). The Regioisomeric Effect on the Excited-State Fate Leading to Room-Temperature Phosphorescence or Thermally Activated Delayed Fluorescence in a Dibenzophenazine-Cored Donor–Acceptor–Donor System. *J. Mater. Chem. C*, 10 (12), 4905–4913. <https://doi.org/10.1039/D1TC05730H>.

206. Zhang, D., Duan, L., Zhang, Y., Cai, M., Zhang, D., & Qiu, Y. (2015). Highly efficient hybrid warm white organic light-emitting diodes using a blue thermally activated delayed fluorescence emitter: exploiting the external heavy-atom effect. *Light: Science & Applications*, 4(1), e232. <https://doi.org/10.1038/lsa.2015.5>.

207. Li, C., Duan, R., Liang, B., Han, G., Wang, S., Ye, K., Liu, Y., Yi, Y., & Wang, Y. (2017). Deep-Red to Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Solid Films and Electroluminescent DeBices. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(38), 11525–11529. <https://doi.org/10.1002/anie.201706464>.

208. Liu, C., Li, J., Man, X., Liu, H., Sun, X., Liu, F., & Lu, P. (2018). Synthesis and Characteristics of New Organic Red Emissive Materials Based on Phenanthro[9,10-d]imidazole. *Chemistry – An Asian Journal*, 14(6), 821–827. <https://doi.org/10.1002/asia.201801578>.

209. Hu, Y., Yuan, Y., Shi, Y.-L., Li, D., Jiang, Z.-Q., & Liao, L.-S. (2018). Efficient Near-Infrared Emission by Adjusting the Guest-Host Interactions in Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, 28(32), 1802597. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802597>.

210. Wang, H., Xie, L., Peng, Q., Meng, L., Wang, Y., Yi, Y., & Wang, P. (2014). Novel Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials-Thioxanthone Derivatives and Their Applications for Highly Efficient OLEDs. *Advanced Materials*, 26(30), 5198–5204. <https://doi.org/10.1002/adma.201401393>.

211. Sun, Y., Sun, W., Liu, W., Li, X., Yin, J., & Zhou, L. (2022). Efficient Nondoped Pure Red/Near-Infrared TADF OLEDs by Designing and Adjusting Double Quantum Wells Structure. *ACS Applied Electronic Materials*, 4 (7), 3615-3622. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00531>.
212. Zhang, Q., Li, B., Huang, S., Nomura, H., Tanaka, H., & Adachi, C. (2014). Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nature Photonics*, 8(4), 326–332. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.12>.
213. Shimizu, M., Kaki, R., Takeda, Y., Hiyama, T., Nagai, N., Yamagishi, H., & Furutani, H. (2012). 1,4-Bis(diarylamino)-2,5-bis(4-cyanophenylethenyl)benzenes: Fluorophores Exhibiting Efficient Red and Near-Infrared Emissions in Solid State. *Angewandte Chemie*, 124(17), 4171–4175. <https://doi.org/10.1002/ange.201108943>.
214. Caspar, J. V., Kober, E. M., Sullivan, B. P., & Meyer, T. J. (1982). Application of the energy gap law to the decay of charge-transfer excited states. *Journal of the American Chemical Society*, 104(2), 630–632. <https://doi.org/10.1021/ja00366a051>.
215. Chen, J.-X., Wang, K., Zheng, C.-J., Zhang, M., Shi, Y.-Z., Tao, S.-L., ... Zhang, X.-H. (2018). Red Organic Light-Emitting Diode with External Quantum Efficiency beyond 20% Based on a Novel Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter. *Advanced Science*, 1800436. <https://doi.org/10.1002/advs.201800436>.
216. Hladka, I., Lytvyn, R., Volyniuk, D., Gudeika, D., & GrazuleBicius, J. V. (2018). W-shaped bipolar derivatives of carbazole and oxadiazole with high triplet energies for electroluminescent deBices. *Dyes and Pigments*, 149, 812–821. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.043>.
217. Danyliv, Y., Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Hladka, I., Ivaniuk, K., Helzhynskyy, I., ... GrazuleBicius, J. V. (2019). Through-space charge transfer in luminophore based on phenyl-linked carbazole- and phthalimide moieties utilized in cyan-emitting OLEDs. *Dyes and Pigments*, 107833. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107833>.
218. Yingkui, L. (2011). Nondoped phosphorescent organic quantum well light-emitting deBice based on iridium complex: Synthesis, characterization, photophysical

property, and electroluminescence performance. *Journal of Luminescence*, 131(9), 1821–1826. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.04.048>.

219. Miller, D. A. B. (2020). Optical physics of quantum wells, in *Quantum Dynamics of Simple Systems*. CRC Press, Boca Raton, 239–266. <https://doi.org/10.1201/9781003072973-9>.

220. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., & Adachi, C. (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 492(7428), 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature11687>.

221. Deng, J., Jia, W., Chen, Y., Liu, D., Hu, Y., & Xiong, Z. (2017). Guest concentration, bias current and temperature-dependent sign inversion of magneto-electroluminescence in thermally activated delayed fluorescence deBices. *Scientific Reports*, 7(1), 44396. <https://doi.org/10.1038/srep44396>.

222. Zhang, J., Chen, W., Kalytchuk, S., Li, K. F., Chen, R., Adachi, C., ... Lee, C.-S. (2016). Self-Assembly of Electron Donor–Acceptor-Based Carbazole Derivatives: Novel Fluorescent Organic Nanoprobes for Both One- and Two-Photon Cellular Imaging. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(18), 11355–11365. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03259>.

223. Liu, Z., Lei, Y., Fan, C., Peng, X., Ji X., Jabbour, G.E., & Yang X. (2017). Simple-structure organic light emitting diodes: Exploring the use of thermally activated delayed fluorescence host and guest materials. *Organic Electronics*, 41, 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.11.010>.

224. Wex, B., & Kaafarani, B. R. (2017) Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications. *J. Mater. Chem. C*, 5, 8622–8653. <https://doi.org/10.1039/C7TC02156A>.

225. Chen, Y., Wei, X., Li, Z., Liu, Y., Liu, J., Wang, R., ... Wang, Y. (2017). n-Doping-induced efficient electron-injection for high efficiency inverted organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence emitter. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(33), 8400–8407. <https://doi.org/10.1039/c7tc02406a>.

226. Yamada, T., Suzuki, F., Goto, A., Sato, T., Tanaka, K., & Kaji, H. (2011). ReBealing bipolar charge-transport property of 4,4'-N,N'-dicarbazolylbiphenyl (CBP)

by quantum chemical calculations. *Organic Electronics*, 12(1), 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.10.022>.

227. Mamada, M., Ergun, S., Pérez-Bolívar, C., & Anzenbacher, P. (2011). Charge transport, carrier balance, and blue electrophosphorescence in diphenyl[4-(triphenylsilyl)phenyl]phosphine oxide deBices. *Applied Physics Letters*, 98(7), 073305. <https://doi.org/10.1063/1.3555335>.

228. Sun, D., Ren, Z., Bryce, M. R., & Yan, S. (2015). Arylsilanes and siloxanes as optoelectronic materials for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Journal of Materials Chemistry C*, 3(37), 9496–9508. <https://doi.org/10.1039/c5tc01638j>.

229. Kim, J. H., Eum, M., Kim, T. H., & Lee, J. Y. (2017). A novel pyrrolocarbazole donor for stable and highly efficient thermally activated delayed fluorescent emitters. *Dyes and Pigments*, 136, 529–534. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.09.013>.

230. Deva, L. (2024). The Quantum Efficiency Roll-off-free Red Organic Light-emitting Diode via Quantum Well Structure. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 16(6), 06012. [https://doi.org/10.21272/jnep.16\(6\).06012](https://doi.org/10.21272/jnep.16(6).06012).

231. Stakhira, P., Cherpak, V., Volynyuk, D., Ivastchyshyn, F., Hotra, Z., Tataryn, V., & Luka, G. (2010). Characteristics of organic light emitting diodes with copper iodide as injection layer. *Thin Solid Films*, 518(23), 7016–7018. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.06.051>.

232. Kim, B. S., & Lee, J. Y. (2014). Engineering of Mixed Host for High External Quantum Efficiency above 25% in Green Thermally Activated Delayed Fluorescence DeBice. *Advanced Functional Materials*, 24(25), 3970–3977. <https://doi.org/10.1002/adfm.201303730>.

233. Hatakeyama, T., Shiren, K., Nakajima, K., Nomura, S., Nakatsuka, S., Kinoshita, K., ... Ikuta, T. (2016). Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO-LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect. *Advanced Materials*, 28(14), 2777–2781. <https://doi.org/10.1002/adma.201505491>.

234. Lee, C. W., & Lee, J. Y. (2013). Above 30% External Quantum Efficiency in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Pyrido[2,3-b]indole Derivatives as Host Materials. *Advanced Materials*, 25(38), 5450–5454. <https://doi.org/10.1002/adma.201301091>.

235. Tsiko, U., Volyniuk, D., AndruleBiciene, V., Leitonas, K., Sych, G., Bezvikonnyi, O., Jasinskas, V., Gulbinas, V., Stakhira, P. & GrazuleBicius, J. V. (2022). Triphenylamino or 9-phenyl carbazolyl-substituted pyrimidine-5-carbonitriles as bipolar emitters and hosts with triplet harvesting abilities. *Materials Today Chemistry*, 25, 100955. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100955>.

236. Huh, J.-S., Kim, K.-H., & Kim, J.-J. (2020). Emitting dipole orientation and molecular orientation of homoleptic Ir(III) complexes. *Organic Electronics*, 82, 105715. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105715>.

237. Wang, J., Yu, J., Li, L., Wang, T., Yuan, K., & Jiang, Y. (2008). Low roll-off power efficiency organic light-emitting diodes consisted of nondoped ultrathin phosphorescent layer. *Applied Physics Letters*, 92(13), 133308. <https://doi.org/10.1063/1.2907692>.

238. Liu, S. M., Li, B., Zhang, L. M., & Yue, S. M. (2011). Low-Voltage, High Efficiency Nondoped Phosphorescent Organic Light-Emitting DeBices with Double-quantum-well Structure. *Applied Physics Letters*, 98, 163301. <https://doi.org/10.1063/1.3581216>.

239. Fitio, V. M., Yaremchuk, I. Y., Romakh, V. V., & Bobitski, Y. V. (2015). A Solution of One-Dimensional Stationary Schrodinger Equation by the Fourier Transform. *ACES Journal*, 30(5), 534-539. <https://journals.riverpublishers.com/index.php/ACES/article/view/10537/8843>.

240. Goodman, J. W. (1968). Introduction to Fourier Optics. McGraw-Hill Companies, Inc. pp. 457.

241. Deva, L., Stakhira, P., Fitio, V., Debata, S., Dev, P., Karaush-Karmazin, N., Kuzyk, N., Yaremchuk, I., & Volyniuk, D. (2025). Organic Light-Emitting Devices with Quantum Well Structures Using Carbazole Derivative 4CzTPN-Ph as an Emitting

Material. *Ukr. J. Phys. Opt.*, 26(1), 01009 – 01022.
<https://doi.org/10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2025.01009>.

242. Lin, Q., Armin, A., Burn, P., et al. (2015). Filterless narrowband visible photodetectors. *Nature Photonics*, 9, 687–694.
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.175>.

243. Zhang, Q., Ha, S. T., Liu, X., Sum, T. C., & Xiong, Q. (2019). Recent advances in near-infrared organic photodetectors and their applications. *Advanced Functional Materials*, 29(6), 1806006. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806006>.

244. Li, C., Duan, L., Li, Y., & Han, G. (2019). Near-infrared organic light-emitting materials and devices based on thermally activated delayed fluorescence. *Advanced Materials*, 31(31), 1901473. <https://doi.org/10.1002/adma.201901473>.

245. Shou, M., Zhang, Q., Li, H., Xiong, S., Hu, B., Zhou, J., ... & Liu, L. (2021). Ultrahigh detectivity in spatially separated hole/electron dual traps based near-infrared organic phototransistor. *Advanced Optical Materials*, 9(7), 2002031. <https://doi.org/10.1002/adom.202002031>.

246. Chow, P. C., & Someya, T. (2020). Organic photodetectors for next-generation wearable electronics. *Advanced Materials*, 32(15), 1902045. <https://doi.org/10.1002/adma.201902045>.

247. Wang, C., Zhang, X., & Hu, W. (2020). Organic photodiodes and phototransistors toward infrared detection: Materials, devices, and applications. *Chemical Society Reviews*, 49(3), 653–670. <https://doi.org/10.1039/C9CS00431A>.

248. Wang, M., Li, Y. Z., Chen, H. C., Liu, C. W., Chen, Y. S., Lo, Y. C., ... & Hu, B. (2020). Unveiling the underlying mechanism of record-high efficiency organic near-infrared photodetector harnessing a single-component photoactive layer. *Materials Horizons*, 7(4), 1171–1179. <https://doi.org/10.1039/C9MH01524H>.

249. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., ..., Fox, D. J. (2016). *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc.

250. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.

251. Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.

252. Frisch, M. J., Pople, J. A., & Binkley, J. S. (1984). Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, 80(7), 3265–3269. <https://doi.org/10.1063/1.447079>.

253. Scott, A. P., & Radom, L. (1996). Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41), 16502–16513. <https://doi.org/10.1021/jp960976r>.

254. Yanai, T., Tew, D. P., & Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1–3), 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.

255. Seidel, N., Hahn, T., Liebing, S., Seichter, W., Kortus, J., & Weber, E. (2013). Synthesis and properties of new 9,10-anthraquinone derived compounds for molecular electronics. *New Journal of Chemistry*, 37(3), 601–610. <https://doi.org/10.1039/C2NJ40772H>.

256. Shamsipur, M., Sirouejinejad, A., Hemmateenejad, B., Abbaspour, A., Sharghi, H., Alizadeh, K., & Arshadi, S. (2007). Cyclic voltammetric, computational, and quantitative structure–electrochemistry relationship studies of the reduction of several 9,10-anthraquinone derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 600(2), 345–358. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.09.006>.

257. Stanitska, M., Deva, L., Minaev, B., Minaeva, V., Panchenko, O., Ågren, H., Volyniuk, D., Keruckiene, R., Khomyak, S., Maksymych, V., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2025). Hetero-donors-adorned anthraquinones with near-infrared absorption for solution-processable photodetectors. *Spectrochimica Acta Part A*:

- Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 332, 125805.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2025.125805>.
258. Tomasi, J., Mennucci, B., & Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105(8), 2999–3093.
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>.
259. Ban, X., Sun, K., Sun, Y., Huang, B., & Jiang, W. (2016). Enhanced electron affinity and exciton confinement in exciplex-type host: Power efficient solution-processed blue phosphorescent OLEDs with low turn-on voltage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(3), 2010–2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10335>.
260. Lvovich, V. F. (2015). *Impedance spectroscopy: Applications to electrochemical and dielectric phenomena*. John Wiley & Sons.
<https://doi.org/10.1002/9781118164075>.
261. Von Hauff, E., & Klotz, D. (2022). Impedance spectroscopy for perovskite solar cells: Characterisation, analysis, and diagnosis. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(3), 742–761. <https://doi.org/10.1039/D1TC04727B>.
262. Pollak, M., & Geballe, T. H. (1961). Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon. *Physical Review*, 122(6), 1742–1753.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.122.1742>.
263. Takeda, A., Oku, T., Suzuki, A., Akiyama, T., & Yamasaki, Y. (2013). Fabrication and characterization of fullerene-based solar cells containing phthalocyanine and naphthalocyanine dimers. *Synthetic Metals*, 177, 48–51.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.011>.
264. Li, T., Chen, Z., Wang, Y., Tu, J., Deng, X., Li, Q., & Li, Z. (2020). Materials for interfaces in organic solar cells and photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(3), 3301–3326. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19830>.
265. Sood, A. K., Zeller, J. W., Richwine, R. A., Puri, Y. R., Efstathiadis, H., Haldar, P., Dhar, N. K., & Polla, D. L. (2015). SiGe based visible-NIR photodetector technology for optoelectronic applications. *Advanced Optical and Fiber Technologies: Fundamental Optical Phenomena and Applications*. <https://doi.org/10.5772/59065>.

**Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про
апробацію результатів дисертації**

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Deva, L.**, Stanitska, M., Skhirtladze, L., Ali, A., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Obushak, M., Cekaviciute, M., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2024). Efficient Microwave Irradiation-Assisted Synthesis of Benzodioxinoquinoxaline and Its Donor-Variiegated Derivatives Enabling Long-Lived Emission and Efficient Bipolar Charge Carrier Transport. *ACS Materials Au*, 4(6), 628-642. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.4c00050>.
2. **Deva, L.** (2024). The Quantum Efficiency Roll-off-free Red Organic Light-emitting Diode via Quantum Well Structure. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 16(6), 06012. [https://doi.org/10.21272/jnep.16\(6\).06012](https://doi.org/10.21272/jnep.16(6).06012).
3. **Deva, L.**, Stakhira, P., Fitio, V., Debata, S., Dev, P., Karaush-Karmazin, N., Kuzyk, N., Yaremchuk, I., & Volyniuk, D. (2025). Organic Light-Emitting Devices with Quantum Well Structures Using Carbazole Derivative 4CzTPN-Ph as an Emitting Material. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 26(1), 01009–01022. <https://doi.org/10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2025.01009>.
4. Stanitska, M., **Deva, L.**, Minaev, B., Minaeva, V., Panchenko, O., Ågren, H., Volyniuk, D., Keruckiene, R., Khomyak, S., Maksymych, V., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2025). Hetero-Donors-Adorned Anthraquinones with Near Infra-Red Absorption for Solution-Processable Photodetectors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 332, 125805. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2025.125805>.
5. **Deva, L.**, Stakhira, P., Fitio, V., Guminilovych, R., Stanitska, M., & Volyniuk, D. (2025). Exploring Quantum Wells in OLED Technologies: A Comprehensive Review of Applications and Advancements. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 26(2), 02001 - 02047. <https://doi.org/10.3116/16091833/Ukr.J.Phys.Opt.2025.02001>.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Deva, L.**, Yaremchuk, I., Bulavinets, T., Barylo, H., Stakhira, P., Skhirtladze, L., Bezikonnyi, O., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. V. (2023). Yellow-Green High-Efficiency TADF OLED with Phenoxazine and Quinoxaline as Emitter. *Eleventh International Conference on Radiation, Natural Sciences, Medicine, Engineering, Technology and Ecology (RAD 2023 Conference)*: Book of abstracts (pp. 58). Herceg Novi, Montenegro, June 19-23, 2023. <https://doi.org/10.21175/rad.abstr.book.2023.14.3>.

2. **Deva, L.**, Kutsiy, S., Yaremchuk, I., Bulavinets, T., Stakhira, P., Skhirtladze, L., Bezikonnyi, O., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. V. (2023). Derivative of Phenoxazine and Quinoxaline as Green TADF Emitter for OLEDs. *Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of 25th International Conference-School* (pp. 140). Palanga, Lithuania, August 21–25, 2023. <https://doi.org/10.5755/e01.2669-1930.2023>.

3. **Deva, L.** (2024). Near-Infrared Organic Photodetectors for Registration of Low-Intensity Signals. *Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень: Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих учених* (С. 903-905). Луцьк, Україна, 14-15 травня 2024 р. <https://ra.vnu.edu.ua/naukove-tovarystvo/moloda-nauka-volyni/>.

4. **Deva, L.**, Huminilovych, R., Sozanskyi, M., & Stadnik, V. (2024). Polymer Substrates for II Group Chalcogenide Quantum Wells: Perspectives for Wide Applications from Solar Cells, Optoelectronic Devices to Special-Purpose Clothing. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості (APGIP-12): Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції* (С. 210-213). Львів, Україна, 20-24 травня 2024 р. <https://apgip.lviv.ua/wp-content/uploads/2024/07/apgip-12-abstracts.pdf>.

5. **Deva, L.** & Huminilovych, R. (2024). A^{II}B^{VI} Group Quantum Wells: Investigation of Dimensional Effects and Applications in High-Performance Semiconductor Devices and Optoelectronics. *Наукові горизонти XXI століття: мультидисциплінарні дослідження: Матеріали Міжнародної наукової конференції* (С. 1239-1243). Ужгород, Україна, 16–17 травня 2024 р.

6. Volyniuk, D., Stanitska, M., **Deva, L.**, Ghasemi, M., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2024). Enhancement of Efficiency of Red Organic Light-emitting Diodes Based on a New Derivative of Phenazine and Diphenylamine by a Quantum Well Approach. *Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of 26th International Conference-School* (p. 61). Palanga, Lithuania, August 26–30, 2024. <https://doi.org/10.5755/e01.2669-1930.2024>.

7. Stanitska, M., **Deva, L.**, Skhirtladze, L., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2024). Tuning the Origin of Delayed Emission in Donor-Ornamented Benzodioxinoquinoxalines: Theoretical and Experimental Study. *Baltic Polymer Symposium 2024 (BPS 2024): Book of Abstracts of 22nd International Scientific Conference* (p. 69). Birštonas, Lithuania, September 17–19, 2024. <https://doi.org/10.5755/e01.3030-1378.2024>.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Стахіра, П. Й., **Дева, Л. Р.**, Станіцька, М. О., Мінаєв, Б. П., & Мінаєва, В. О. (2025). Спосіб виготовлення органічного фотоприймача для реєстрації сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра. *Патент України на корисну модель UA № 158114*. Опубліковано 01.01.2025 р., Бюл. № 1. Заявка № u202402041 зареєстрована 18.04.2024 р. в СІС УКРНОІВІ. <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1835493/>.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи
національного університету
«Львівська політехніка»

Олег ДАВИДЧАК

"03" 03 2025 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес

Деви Лілії Ростиславівни

**«Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної
наноелектроніки»**

Представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю
105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Комісія у складі голови науково-методичної ради Інституту прикладної математики та фундаментальних наук д.ф.-м.н., проф. Мединського І.П., та її членів к.ф.-м.н., доц. Дрогомирецької Х.Т., к.ф.-м.н., доц. Гладуна В.Р., к.т.н., доц. Балабан О.В. склала цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Деви Л.Р. **«Нові підходи до застосування амбіполярних молекул у приладах органічної наноелектроніки»** впроваджено у навчальний процес для підготовки студентів другого освітнього рівня «Магістр» спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали», а саме вдосконалено лекційні курси дисциплін 7.105.01.О.001 «Наноматеріалознавство» і 7.105.01.Е.017 «Фізика і технологія наносистем», у яких використано результати досліджень методів:

- аналізу органічних амбіполярних напівпровідників, зокрема їхніх транспортних, термічних, електрохімічних, фотофізичних та фотоелектричних властивостей;
- формування 2D-гетероструктур на основі широкозонних і вузькозонних напівпровідників для створення органічних світловипромінювальних пристроїв із технологією квантових ям, а також для виготовлення органічного фотоприймача для реєстрації сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра.

На основі цих результатів оновлено тематику розділів: «Наноплівки. Квантові ями», «Графен і сполуки на його основі», «Органічні сполуки і полімери», «Органічні наноматеріали» та «Пристрої наноелектроніки».

Голова НМР ІМФН
д.ф.-м.н., проф.

Ігор МЕДИНСЬКИЙ

Члени комісії:
к.ф.-м.н., доц.
к.ф.-м.н., доц.
к.т.н., доц.

Христина ДРОГОМИРЕЦЬКА
Володимир ГЛАДУН
Оксана БАЛАБАН