

Львівський національний університет імені Івана Франка  
Фізичний факультет  
Кафедра експериментальної фізики

УДК 535.34

**Магістерська робота**  
**на тему:**  
**«Формування та властивості люмінесцентних органічних тонких плівок.**  
**OLED технології»**

Виконав студент групи ФзФм-22  
спеціальності «104 Фізика та астрономія»  
Бойко А. С.  
Керівник: доц. Турко Б. І.  
Рецензент: доц. Кухарський І. Й.

м. Львів – 2023 р.

## АНОТАЦІЯ

Тонкі плівки (Е)-2-(2-(4-(диметиламіно)стирил)-6-((3-гідроксифеноксид)метил)-4Н-піран-4-іліден)малононітрилу було отримано методом термічного вакуумного осадження. Та оптичні властивості цих плівок було досліджено. Вперше було виготовлено і охарактеризовано органічний світлодіод на основі (Е)-2-(2-(4-(диметиламіно)стирил)-6-((3-гідроксифеноксид)метил)-4Н-піран-4-іліден)малононітрилу. Отримані результати будуть корисними для оптимізації і конструювання високоефективних органічних світлодіодів.

*Ключові слова:* похідна диціанометиленапірану, трис(8-гідроксихінолінату)алюміній, фотолюмінесценція, електролюмінесценція, OLED.

## ABSTRACT

The thin films of (E)-2-(2-(4-(dimethylamino)styryl)-6-((3-hydroxyphenoxy)methyl)-4H-pyran-4-ylidene)malononitrile (DCM derivative with molecular formula  $C_{25}H_{21}N_3O_3$ ) has been synthesized by the method of thermal vacuum deposition. And the optical properties of these thin films were studied. For the first time, OLED based on (E)-2-(2-(4-(dimethylamino)styryl)-6-((3-hydroxyphenoxy)methyl)-4H-pyran-4-ylidene)malononitrile was fabricated and characterized. The obtained results will be useful in the optimization and design of highly efficient OLEDs.

*Key words:* dicyanomethylenepyran derivative, tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum, photoluminescence, electroluminescence, OLED.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....</b>	<b>5</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ I. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.....</b>	<b>9</b>
1.1 Деякі технології отримання люмінесцентних органічних тонких плівок.....	9
1.1.1 Вакуумне осадження.....	10
1.1.2 Технологія Ленгмюра–Блоджетт.....	13
1.1.3 Технології покриття і друку.....	18
1.2 Структура і деякі фізичні властивості найбільш широко використовуваних в галузі OLED технологій люмінесцентних органічних речовин.....	19
1.2.1 Трихінолінат алюмінію ( $Alq_3$ ).....	19
1.2.2 4-(диціанометилен)-2-(4-амілциклогексил)-6[4-(диметиламіностирил)]-4Н- піран (DCM).....	21
1.3 Основні принципи роботи органічних світлодіодів.....	22
1.4 Проблематика виготовлення органічних діодних структур з поляризованою природою випромінюваного світла.....	24
1.4.1 Поляризована фотолюмінесценція отриманих методом осадження під косим кутом тонких плівок $Alq_3$ .....	24
1.4.2 Поляризована фотолюмінесценція отриманих методом осадження під косим кутом тонких плівок DCM та його похідних.....	26
1.4.3 Синтез та оптичні властивості композитних структур на основі ZnO та $Alq_3$ .....	27
<b>РОЗДІЛ II. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ І МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....</b>	<b>33</b>
2.1 Методики отримання органічних плівок та виготовлення OLED.....	33
2.2 Вимірювання оптико-спектральних властивостей експериментальних зразків.....	34
<b>РОЗДІЛ III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....</b>	<b>36</b>

3.1 Спектр поглинання, отриманий при кімнатній температурі, тонкої плівки DCM-18.....	36
3.2 Фотолюмінесценція тонкої органічної плівки DCM-18.....	37
3.3 Електролюмінесценція гетероструктури з конфігурацією ІТО/Alq <sub>3</sub> :DCM-18 (10 ваг. %)/Alq <sub>3</sub> /Al.....	38
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>41</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>43</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ**

Alq <sub>3</sub>	– алюміній трис(8-гідроксихінолін);
CVP	– хімічне парове випаровування;
DCM	– диціанометиленпіран;
EL	– електролюмінесценція;
ETL	– шар перенесення електронів;
GLAD	– осадження під ковзаючим кутом;
HOMO	– найвища зайнята молекулярна орбіталь;
HTL	– шар перенесення дірок;
ITO	– оксид індію та олова;
LUMO	– найнижча незайнята молекулярна орбіталь;
OAD	– осадження під косим кутом;
OFET	– вакуумно-осаджений полімерний польовий транзистор;
OLED	– органічний світлодіод;
OVPD	– осадження органіки з парової фази;
PL	– фотолюмінесценція;
PVK	– полі(9-вінілкарбазол);
R2R	– процеси «з рулону в рулон»;
VTE	– вакуумне термічне випаровування;
ZnO	– оксид цинку;
ЕЛП	– електролюмінесцентні пристрої;
УФ	– ультрафіолетовий;
ФЛ	– фотолюмінесценція.

## ВСТУП

З початку 1960-х рр. мікроелектроніка ґрунтувалася виключно на неорганічних матеріалах: кремнії, нітриді галію, арсеніді галію, металевих провідниках з алюмінію або міді, різних діелектриках типу того ж діоксиду кремнію. Проте, весь цей час не припинялася дослідницька робота по органічних матеріалах – полімерах і олігомерах, а також гібридним органічно-неорганічним сполукам.

Чин Тенг і Стів Ван Слайк ще в 1987 році видали статтю «Organic electroluminescent diodes» (OLEDs), що описує новий клас тонкоплівкових пристроїв на базі органічних матеріалів, що володіють електролюмінесцентними властивостями, які помітно перевершують все, що було створено в цій області раніше.

Підвищений інтерес до органічних напівпровідників пов'язаний, в першу чергу, з порівняно простою технологією і низькою вартістю продукту.

В даний час на базі органічних напівпровідників створені польові транзистори, елементи сонячних батарей, випромінювальні діоди.

Дисплеї OLED вбудовуються в телефони, в автомобільні бортові комп'ютери, цифрові камери, використовуються в GPS-навігаторах, для створення приладів нічного бачення та іншої техніки.

Розроблення органічних світловипромінюючих діодів (OLEDs) пов'язана із серйозними викликами для науковців і технологів. Для забезпечення необхідних характеристик кінцевого пристрою необхідне глибоке розуміння фізики випромінювальних та безвипромінювальних процесів, а пошук нових ефективних OLED-матеріалів вимагає дослідження зв'язку між їхньою структурою та властивостями. У цій галузі в останні роки спостерігається значний прогрес, а однією із найактуальніших на сьогодні задач є створення діодних структур, для яких властива поляризована емісія. Такі елементи можуть слугувати джерелами світла для різноманітних призначень – від підсвітки рідкокристалічних дисплеїв та контрастних OLED-екранів до систем проєкції стереоскопічних зображень та біомедичних застосувань [1, 2]. Відсутність

потреби у додатковому фільтрі-поляризаторі (зараз для забезпечення поляризації використовують елементи, які поглинають приблизно 50% вихідного світла) дозволяє спростити конструкцію приладів та зменшити технологічні витрати, одночасно підвищивши енергоефективність, яскравість, контрастність кольорів та збільшивши кути огляду.

На теперішній час вже існують OLED-пристрої, які випромінюють світло з лінійною або круговою поляризацією – серед перших розробок слід відзначити OLED з поляризованим свіченням та дихроїчним співвідношенням  $E_{\perp}/E_{\parallel} = 2,4$  [3]. Варто зауважити, що для практичного використання необхідно, аби дихроїчне співвідношення було більше 40 ( $E_{\perp}/E_{\parallel} > 40$ ).

На даний час науковці використовують декілька підходів і механізмів для отримання і оптимізації OLED з поляризованим випромінюванням світла. Так, досліджено, що лінійно поляризоване випромінювання світла можна отримати включенням одновісно орієнтованих матеріалів (наприклад, олігомерів або рідких кристалів) у випромінюючі шари, застосовуючи методи одновісного вирівнювання, зокрема, вирівнювання механічним розтягненням/зсувом/розтиранням, вирівнювання на специфічних підкладках, осадження за методом Ленгмюра–Блоджетт чи рідкокристалічну самоорганізацію. Хоча зазначені методи дозволили досягти певного прогресу, недостатній ступінь поляризації як і раніше є суттєвою перешкодою на практиці. Окрім цього, пошкодження та забруднення випромінюючого шару неминуче погіршує ефективність поляризації [1, 2].

Надалі невирішеними залишаються такі проблеми OLED-пристроїв як деградація властивостей внаслідок впливу молекул кисню і води, відносно низькі температури склування, низька рухливість носіїв заряду через аморфну природу органічних молекул [4]. Одним із перспективних шляхів їхнього вирішення є використання нанокompatитів для створення гібридних органічно-неорганічних світлодіодів. Для оптимізації таких гібридних систем з керованими оптоелектронними властивостями, необхідним і важливим є

глибоке розуміння процесів електронного перенесення енергії між органічними і неорганічними підсистемами [5].



## РОЗДІЛ I. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

### 1.1 Деякі технології отримання люмінесцентних органічних тонких плівок.

Матеріали для органічної електроніки наносяться різними «мокрими» або «сухими» методами. У «мокрих» методах використовують розчинники, в яких молекули розчиняються для нанесення на підкладку шляхом покриття або друку. Розчинник видаляється під час або після осадження. Незважаючи на ряд переваг, таких як просте застосування в невеликих лабораторіях, переробка розчину страждає від технологічного середовища розчинника. Органічні розчинники мають низьку специфічність, тому вони, зазвичай взаємодіють із нанесеними раніше шарами. Ця проблема є внутрішньою і істотно обмежує складність пристрою, який може бути отриманий «мокрим» методом. Потрібно вибрати складні послідовності матеріалів, розчинні у несумісних розчинниках, або один або декілька внутрішніх шарів потрібно осадити у вакуумі, щоб подолати цю проблему. У будь-якому випадку досягаються компроміси, які жертвують простотою виробництва або параметрами продуктивності.

«Сухий» метод обробки є ще одним способом осадження органічних молекул. Його проводять у вакуумі з використанням термічного нагріву або сфокусованого пучка частинок (наприклад, іонів або електронів). Оскільки не використовуються розчинники, обробка дозволяє вирощувати необмежену кількість шарів, все з точним контролем товщини плівки. Вакуумне термічне випаровування є прикладом недорогого і загальноживаного методу, який широко використовується, наприклад, у пакувальній промисловості. Він застосовується для широкомасштабного виробництва OLED та органічних сонячних елементів.

Можливість та складність процесу впливають на ціну та масштаби товару. Витрати/м<sup>2</sup> є вирішальним співвідношенням, яке визначає потенціал методу, що

передається від лабораторного до промислового використання. Важливо зазначити, що органічна фотоелектрична енергетика не ставить перед собою мети кинути виклик продуктивності і стабільності неорганічних сонячних батарей (на основі Si або GaAs), а пропонують дешеву альтернативу. Це означає, що менша ефективність і більш короткий термін служби будуть компенсовані нижчими виробничими витратами. Тонкоплівкова органічна електроніка має вигідний потенціал для нанесення на гнучкі підкладки і, таким чином, включає недорогі процеси «з рулону в рулон» (R2R). Нарешті, дешева та гнучка електроніка може стимулювати нові можливості дизайну завдяки своїй невеликій вазі, механічній гнучкості та напівпрозорості.

Технічно обробка «з рулону в рулон» передбачає нанесення вихідного матеріалу на гнучку підкладку (так звану тканину), яка перемотується з одного рулону на інший. Павутини шириною кілька метрів і довжиною 10 кілометрів можна прокатувати зі швидкістю, що перевищує 10 м/с. Для послідовного осадження різних активних/інтерфейсних шарів можна використовувати кілька джерел, а різну обробку (такі як нагрівання, сушіння або УФ-затвердіння) можна застосовувати на місці. Наступні підпункти мають на меті узагальнити деякі з основних методів осадження органічних молекул, їх основні принципи, плюси / мінуси та потенціалу для внесення вкладу в дешеву органічну фотоелектричну енергетику.

### **1.1.1 Вакуумне осадження.**

Вакуумне термічне випаровування (VTE). Вакуумне термічне випаровування – це найпростіша і найчастіше застосовувана техніка вакуумного осадження. Вихідний матеріал поміщають у провідний тигель, який нагрівається у вакуумі постійним струмом (тигель виготовлений з металу з високою температурою плавлення – наприклад, вольфраму, молібдену або танталу), як показано на рис. 1.1. Випарений/сублімований матеріал наноситься на підкладку, розміщену над джерелом. Процес VTE вигідний своєю простотою

(тобто випаровуванням численних шарів або спільним випаровуванням різних сполук), однорідністю осаджених плівок, високошвидкісним осадженням і точним контролем товщини плівки ( $\pm 0,5$  нм). Основна вада – марнотратне споживання матеріалу та нерівномірність по товщині осадження. Ця методика сумісна з R2R і широко використовується для осадження малих органічних молекулярних плівок (OLED, «organic photovoltaics» OPV), а також напівпровідникових наноструктур для неорганічної електроніки. У більших масштабах він використовується в пакувальній промисловості (наприклад, алюмінієве покриття пластикових підкладок – технологія регулярно обробляє полотна шириною 4 м і довжиною 60 000 м зі швидкістю більше 16 м/с).

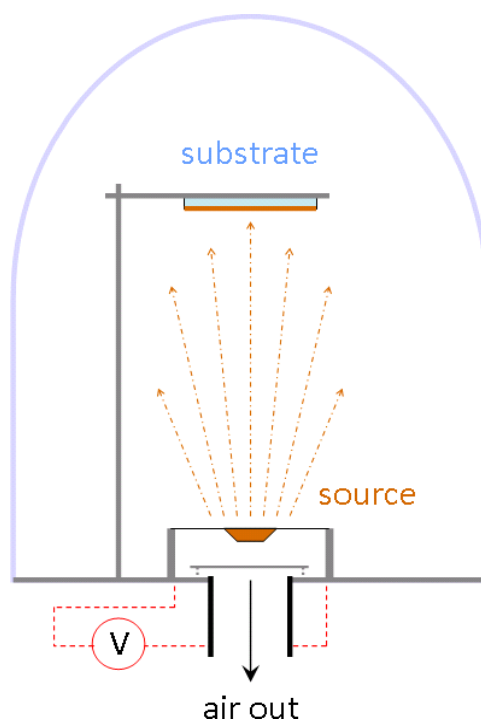


Рис. 1.1. Схематичне зображення процесу вакуумного термічного випаровування.

Теплове випаровування органічних речовин принципово обмежується їх термодинамічною стабільністю. Нагрівання вище певних температур призводить до деградації (наприклад, розриву магістральних зв'язків,

розщеплення бічних груп/атомів) і, отже, у полімерів швидке зниження молекулярної маси. Розмір полімеру визначає його конформаційну ентропію, і для збільшення молекулярної маси необхідна підвищена температура, щоб перевести молекулу з твердого в газоподібний стан. Однак такої теплової енергії часто достатньо для подолання деяких енергій зв'язку в молекулі. Таким чином, тепла дисоціація є неминучим фізичним явищем. Вона визначає максимальний розмір полімерного фрагмента, здатного до такої фазової зміни (наприклад, для поліетилену він становить приблизно 1500–2000 г моль<sup>-1</sup>).

При нагріванні полімери, зазвичай, проходять через точку склування ( $T_g$ ) і температуру плавлення ( $T_m$ , якщо напівкристалічна) до досягнення температури випаровування ( $T_e$ ). Спочатку випаровуються найдрібніші фрагменти, а потім більші олігомери та коротколанцюгові полімери. Спочатку випаровуються найдрібніші фрагменти, а потім більші олігомери та коротколанцюгові полімери. Кутовий розподіл потоку газоподібного матеріалу, що виділяється з точкового джерела, відповідає закону косинусів. Вакуум, в якому відбувається процес осадження, збільшує ймовірність потрапляння молекул газу до підкладки за рахунок зменшення кількості міжмолекулярних зіткнень і, отже, збільшення середнього вільного пробігу. Це також забезпечує кращий контроль за реакційною здатністю процесу та мінімізує домішки.

Умови поверхні є ще одним впливовим фактором росту тонких плівок. Сюди входять, головним чином, характер субстрату та його температура, а також хімічна активність, щільність потоку та швидкість самих молекул, що осідають. Більш висока температура субстрату сприяє більшій поверхневій міграції, оскільки молекули мають більше енергії, щоб знайти положення, що мінімізує їх потенціал. Достатня рухливість молекул призводить до впорядкованого зростання плівки і навіть може призвести до часткової реконструкції полімеру на поверхні. Покращення поверхневого молекулярного порядку може бути досягнуто при нанесенні молекул з кращою структурною регулярністю.

Осадження органіки з парової фази (OVPD). Технологія спирається на інертний газ-носії ( $N_2$  або Ar), нагрітий при досить високій температурі, щоб викликати випаровування матеріалу, з яким він контактує. Газ і випароване з'єднання далі подаються через реактор із гарячою стінкою до охолодженої основи. Напилені плівки однорідні з чітко визначеною товщиною. Під час процесу не виникає матеріальних втрат. Швидкість осадження, а також кристалічна морфологія повністю контролюються тиском і температурою в реакторі. Хоча OVPD вже використовувався для виготовлення OLED та органічних фотоелектричних елементів, швидкість осадження та сумісність з R2R все ще потребують розгляду.

Хімічне парове осадження (CVD). У цьому методі, молекули не «фізично» переносяться з мішені на субстрат, але, швидше за все, хімічно утворюються на поверхні субстрату з різних попередників. Тонкі полімерні шари полімеризуються з нанесених мономерів (наприклад, за допомогою VTE або OVPD) в надвисокому вакуумі. Полімеризація може надалі стимулюватися у присутності вільних електронів, техніка, яка називається CVD з посиленням плазми. Однак такі полімери не мають регулярності і випадково закінчуються або зшиваються. На даний момент також сумнівно, чи може CVD забезпечити конкурентоспроможні витрати/м<sup>2</sup> VTE або методи друку/нанесення покриття на основі рішень.

Іншими визнаними методами осадження полімерів, матричним імпульсним лазерним випаровуванням та осадженням іонним пучком є варіації стандартного імпульсного лазерного осадження. Обробка відбувається в надвисокому вакуумі за допомогою лазерного/іонного пучка, сфокусованого на твердій полімерній мішені. Матеріал аблятується і молекулярні фрагменти осідають на сусідній підкладці. Ці методи є відповідними інструментами дослідження, але їх застосування у промисловості мало ймовірно.

### **1.1.2 Технологія Ленгмюра–Блоджетт**

Технологія Ленгмюра–Блоджетт – це технологія перенесення органічних шарів на поверхню твердотільної підкладки. Метод формування моно- і мультимолекулярних плівок був розроблений Ленгмюром Ірвінгом і його ученицею Кетрін Блоджетт в 1930-х роках. У цій технології використовуються амфифільні (по іншому дифільність — властивість молекул речовин (як правило, органічних), які одночасно володіють гідрофільними та гідрофобними властивостями) довголанцюгові молекули, до прикладу, такі як молекули жирних кислот. Амфифільна молекула (див. рис. 1.2) має гідрофільну групу на одному кінці та гідрофобну групу на іншому кінці. Як приклад, розглянемо молекулу арахідонової кислоти, яка має хімічну формулу  $[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}]$ . Існують й інші довголанцюгові органічні молекули із загальною хімічною формулою  $[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n\text{COOH}]$ , де  $n$  – це додатне ціле число.

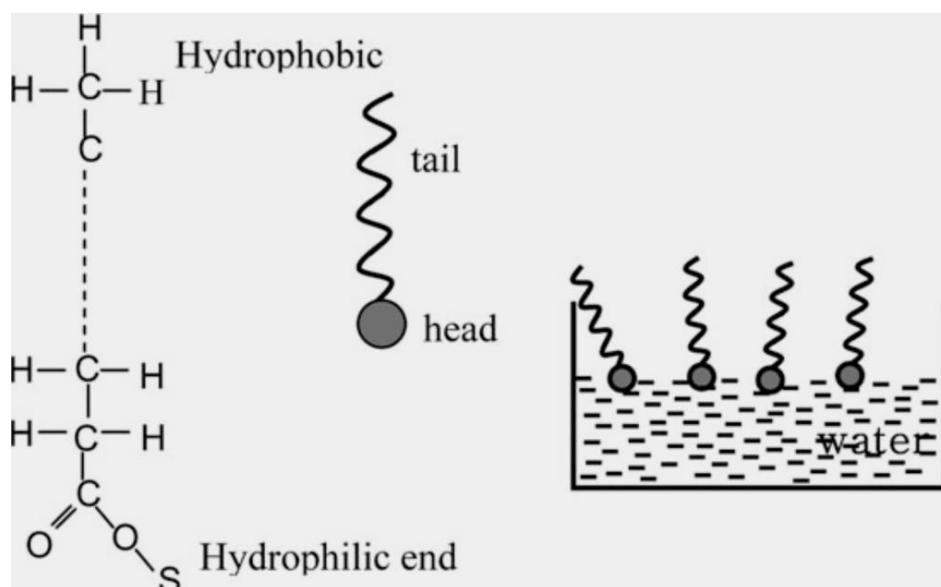


Рис. 1.2 Амфифільні молекули з гідрофільними (“голова”) та гідрофобними (“хвіст”) кінцями, занурені таким чином у воду, щоб хвіст був на повітрі.

У цьому випадку  $-\text{CH}_3$  гідрофобна частина молекули а  $-\text{COOH}$  є гідрофільною частиною за своєю природою.

Зазвичай, молекули з  $n > 14$  є кандидатами для утворення плівок L-V. Це необхідно для того, щоб гідрофобні та гідрофільні кінці добре відокремлювалися один від одного. Коли такі молекули вводять у воду, то вони поширюються на поверхні води таким чином, що їх гідрофільні кінці-"голови", занурюються у воду, тоді як гідрофобні кінці-"хвости", залишаються в повітрі. Ці молекули також є поверхнево-активними речовинами. Поверхнево-активні речовини – це амфифільні органічні довголанцюгові молекули, один кінець яких є полярним, гідрофільним, а інший – неполярним, гідрофобним. Використовуючи рухливий бар'єр, можна стиснути ці молекули, щоб вони краще зблизилися, утворили "моношар" і вирівняли свої хвости. Для доброго розділення гідрофільних та гідрофобних кінців необхідно, щоб  $n > 14$ . Такі моношари мають двовимірність і можуть бути перенесені на деякі відповідні тверді підкладки, такі як скло, кремній тощо. Перенесення здійснюється простим зануренням підкладки всередину рідини, в якій вже сформований впорядкований молекулярний моношар (рис. 1.3).

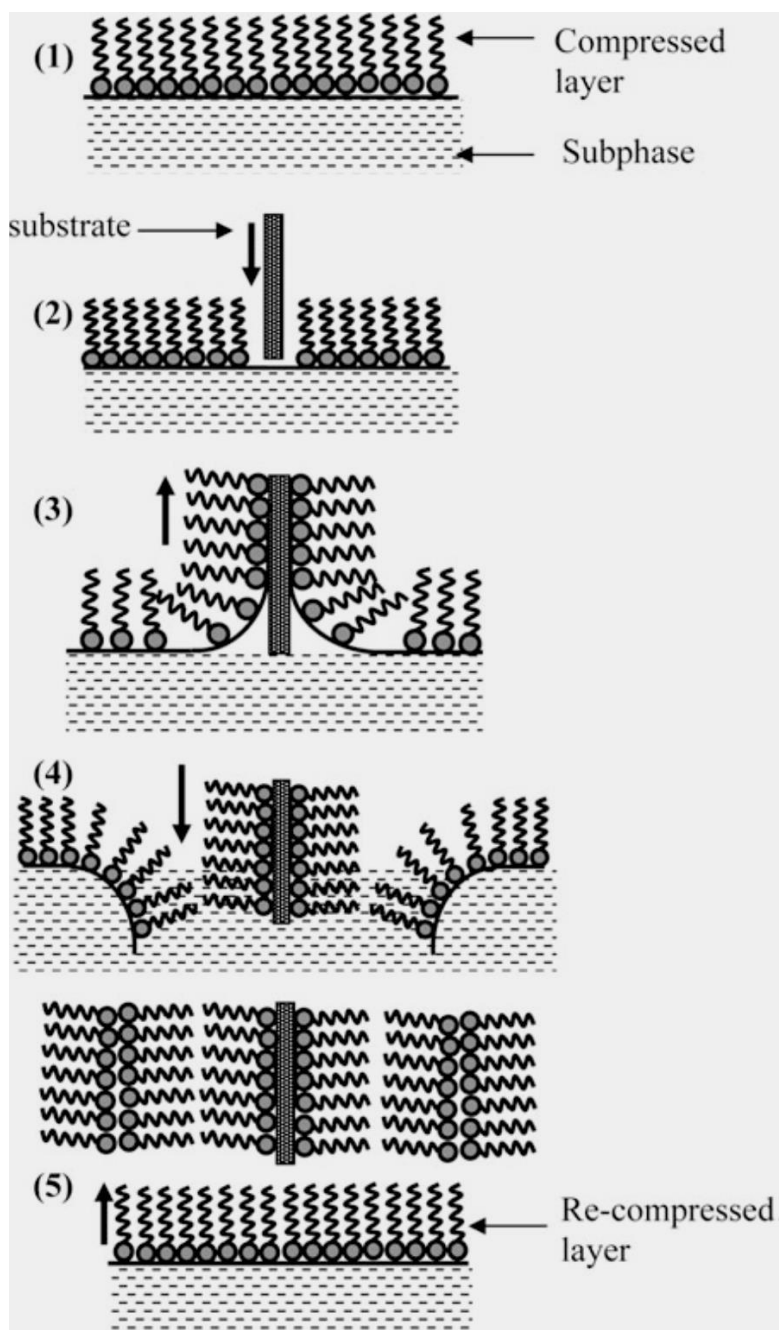


Рис. 1.3 Постадійне осадження плівок L–B: (1) утворення моношару з амфіфільних молекул. (2) занурення підкладки в рідину. (3) виймання підкладки, підчас якого до неї прикріплюються упорядковані молекули. (4) підкладка знову занурюється, молекули знову осідають, утворюючи другий шар на підкладці. (5) підкладка знову витягується, наноситься тонкий шар. Повторюючи процедуру, на підкладку можна переносити велику кількість упорядкованих шарів.



Шари переносяться на підкладку в залежності від природи матеріалу підкладки, тобто, чи вона є гідрофобною, чи гідрофільною. Скляна пластинка, коли її опустити в розчин, стає вологою. Тому, при вийманні її з рідини, “головні” групи молекул легко прикріплюються до її поверхні. В результаті весь моношар переноситься таким чином, ніби тягнуть килим. Після першого окунання скляна підкладка буде вкритою моношаром молекул, “хвостові” гідрофобні групи яких міститимуться на зовнішній стороні. Тому, при повторному зануренні в рідину, підкладка вкриватиметься другим шаром з “хвостів”, а “голови” будуть ззовні. Процеси занурювання підкладки можна повторювати кілька разів, щоб отримати упорядковані молекулярні мультишари. Проте, щоб зберегти впорядкування шарів на поверхні води, необхідно постійно підтримувати тиск на молекули.

Загалом виділено три типи плівок L-B з різною багат шаровою послідовністю, як показано на рис. 1.4. Типи X, Y та Z. Найчастіше зустрічаються плівки типу Y. Незважаючи на те, що шари упорядковані, між різними шарами існує лише слабка Ван-дер-Ваальсівська взаємодія. У цьому сенсі навіть товсті плівки сформовані з великої кількості молекулярних шарів зберігають свої двовимірні властивості. Довжини органічних молекул, як правило, рівні 2–5 нм. Таким чином, плівки L-B є хорошими прикладами наноструктурованих матеріалів.

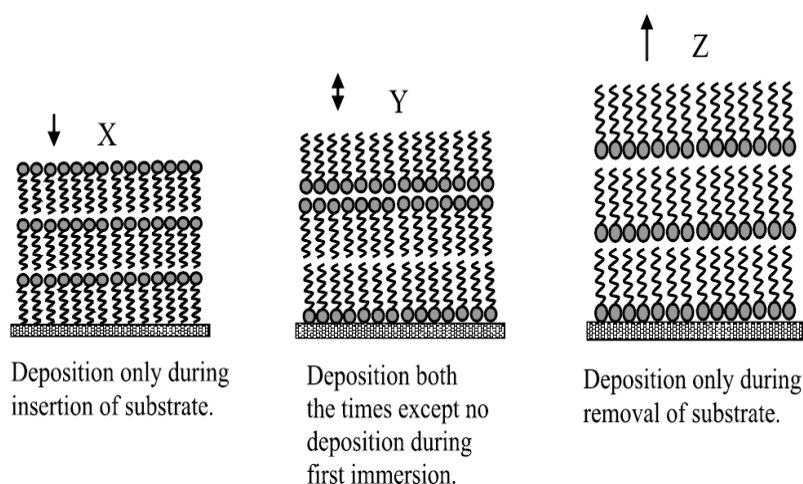


Рис. 1.4 Типи X, Y та Z плівок L-B.

Також можна отримати наночастинки з використанням технології L–B. Приклад Сіль металу, таку як  $\text{CdCl}_2$  або  $\text{ZnCl}_2$ , розчиняють у воді, на поверхні якої є стиснутий рівномірний моношар молекул поверхнево-активної речовини. Коли через розчин пропускається газ  $\text{H}_2\text{S}$ , то можуть утворюватися наночастинки  $\text{CdS}$  або  $\text{ZnS}$  розміром в кілька десятків нанометрів. Частинок монодисперсні (майже однакового розміру). Якщо молекули поверхнево-активних речовин відсутні, то однорідні наночастинки не утворюються.

### 1.1.3 Технології покриття і друку

Розробка відповідної чорнильної технології є однією з основних проблем. Щоб отримати відповідну «друкованість» на чорнилі, необхідно врахувати та відкоригувати ряд властивостей – наприклад в'язкість, поверхневий натяг, поверхнева енергія або летючість. Більше того, оптимізація фарби варіюється для кожного конкретного способу друку або нанесення покриттів. Як правило, для досягнення таких модифікацій застосовують добавки, однак їх можна застосовувати лише з обмеженою свободою, оскільки вони впливають на електронні властивості плівок. Роль інженерії в масштабі також має велике значення. Оскільки багато процесів друку/нанесення покриттів засновані на контактах, необхідні вдосконалений дизайн та точність обладнання (механічна точність, рівномірність подачі полотна та рідини, консистенція основи тощо). Це створює серйозні проблеми, особливо для деяких більш складних методів, необхідних для багатошарового осадження.

Суттєвий прогрес було досягнуто, для того, щоб осадження полімерних сонячних елементів було сумісним із методами R2R. Сюди входять такі методи, як нанесення шліцевих штампів та трафаретний друк. Струменевий друк залишається домінуючою технологією виготовлення візерункових пристроїв. Кілька компаній (наприклад, Konarka та Solarmer) вже зосередилися на розробленні друкованих органічних сонячних елементів. Лише наступні етапи покажуть, чи ці зусилля успішно подолають розрив між дрібномасштабним

виготовленням лабораторій та великим виробництвом фотоелектричних систем на основі розчинів.

## **1.2 Структура і деякі фізичні властивості найбільш широко використовуваних в галузі OLED технологій люмінесцентних органічних речовин.**

### **1.2.1 Трихінолінат алюмінію (Alq<sub>3</sub>).**

Alq<sub>3</sub> є дуже стабільним і широко використовуваним в органічних світлодіодах, сонячних елементах і в органічних польових транзисторах. Alq<sub>3</sub> термічно стабільний, має високу температуру склування (172°C), і через власну поліморфну фазову поведінку легко осаджується у вигляді аморфних суцільних тонких плівок вакуумним термічним випаровуванням. Важливими факторами, що визначають сокупність оптичних та емісійних характеристик матеріалу, є форма та положення власного краю поглинання. Для оптимального застосування плівок Alq<sub>3</sub> необхідно мати глибокі знання про їхню структуру, оптичні та електричні властивості.

Alq<sub>3</sub> піднявся на чільне місце серед OLED-матеріалів і залишається найбільш вивченим металевим хелатним матеріалом. У кристалічній структурі Alq<sub>3</sub> спотворена восьмигранна геометрія 8-гідроксихінолінових лігандів, що оточують іонний центр Al<sup>3+</sup>, робить його менш схильним до загасання фотолюмінесценції (PL) у твердому стані. Він термостабільний, має T<sub>g</sub> 172°C, і його можна легко термічно осадити, утворюючи аморфні тонкі плівки, що не містять отворів, завдяки своїй власній поліморфній фазовій поведінці. Електронна рухливість Alq<sub>3</sub> становить  $1,4 \times 10^{-6} \text{ см}^2 / (\text{В с})$ , що набагато перевищує рухливість дірок  $2,0 \times 10^{-8} \text{ см}^2 / (\text{В с})$ , як оцінюють вимірювання ТОФ. Рівень енергії НОМО становить -5,95 eV, а рівень енергії LUMO становить -3,00 eV. Ці оптичні та електронні дані свідчать про те, що Alq<sub>3</sub> є акцептором електронів, що відповідає його використанню як ефективного ЕТМ. Наприклад,

використання  $\text{Alq}_3$  як ЕТМ дозволило  $> 100$  разів покращити еквалайзер двошарових OLED MEN – PPV порівняно з одношаровими OLED MEN – PPV. На додаток до  $\text{Alq}_3$ , такі ж групи хелатів металів  $\text{Gaq}_3$  та  $\text{Inq}_3$  також досліджувались як ЕТМ та ЕМ. Чен та інші вивчав ефективність OLED з використанням цих хелатів металів і виявив, що зі збільшенням розміру іона металу люмінесцентна ефективність зменшується, а рухливість електронів збільшується. Спостережувана ефективність була підтверджена вимірами PL QE, UPS та УФ-видимими (UV-vis) спектральними даними.  $\text{Alq}_3$  має твердотільну флуоресценцію QE 25–32% при товщині плівок від 0,01 до 1 мкм, що в 4 рази перевищує ефективність флуоресценції  $\text{Gaq}_3$  та  $\text{Inq}_3$ . Спектр випромінювання зміщується від 528 нм ( $\text{Alq}_3$ ) до 548 нм ( $\text{Gaq}_3$ ) та 556 нм ( $\text{Inq}_3$ ), коли розмір центрального іона металу збільшується. Електронні спорідненості  $\text{Alq}_3$ ,  $\text{Gaq}_3$  та  $\text{Inq}_3$  становлять -3,1, -2,9 та -3,4 еВ відповідно.

Теоретичне моделювання в роботі з прогнозуванням кольору випромінювання похідних  $\text{Alq}_3$  показало, що емісійні властивості ліганду домінують над флуоресценцією комплексів. Електронні переходи  $\pi - \pi^*$  в  $\text{Alq}_3$  локалізовані на хінолаті ліганди із заповненими  $\pi$ -орбітальми (HOMO), розташованими на стороні феноксиду хінолатного ліганду, а незаповнені  $\pi^*$  орбіталі (LUMO) – на стороні піридилу. Заміна замісцювача електронів у положенні C-5 або C-7 на стороні феноксиду ліганду хінолату спричинить синій зсув спектру поглинання відносно вихідного незамещеного  $\text{Alq}_3$ . Електрон-віднімаючий заступник у положенні C-4 або C-2 бік піридилу, навпаки, спричинить червоний зсув. Ця тенденція буде змінена під час використання електронодонорні заступники. Це загальне правило допомагає раціональному проектуванню будь-якого бажаного кольорового випромінювання в серії  $\text{Alq}_3$ .

Інший приклад – де група Kodak заявляє в патенті, що заміна СН в положенні 5 хінолатного ліганду атомом N призводить до сполуки  $\text{Al}(\text{NQ})_3$  з гіпсохромно зміщеним випромінюванням  $\text{Alq}_3$  при 440 нм, 90 нм синій зсув від батьківської емісії  $\text{Alq}_3$ . Червонозмещена емісійна сполука,  $\text{AlX}_3$  (139),

пояснюється зворотним ефектом, коли атом азоту замінює СН у положенні 4 хінолатного ліганду.

Цікаво, що заміщення метилу в положенні С-2 хінолінового ліганду перешкоджає утворенню стабільних трис-хелатів алюмінію. Однак фенольний ліганд, що несе громіздкі заступники, такий як 2,5-диметилфенол або 4-фенілфенол, що використовується як допоміжний ліганд, може ефективно захищати  $Al^{3+}$  від нуклеофільної атаки і, як було встановлено, покращує стабільність. З'єднання  $Alq_2OAr$  демонструють зеленувато-синю емісію з піком  $\sim 490$  нм.  $BAIq$  має пік довжини хвилі випромінювання 476 нм. Сині зрушення метилозаміщених комплексів  $Al$  С-2 зумовлені стеричною перешкодою, що виникає від 2-метильної групи з об'ємними лігандами, що зменшує перекриття кон'югації. Однак OLED, виготовлені з таких матеріалів, демонструють низьку ефективність. В альтернативному варіанті ці матеріали придатні як HBL завдяки великій ширині зазору в поєднанні з високим рівнем EA.

### **1.2.2 4-(диціанометилен)-2-(4-амілциклогексил)-6[4-(диметиламіностирил)]-4H-піран (DCM).**

Найбільш широко досліджуваними флуоресцентними червоними випромінювачами є сполуки, що містять піран. Серед них 4-(диціанометилен)-2-метил-6-[p (диметиламіно) стирил]-4H-піран (DCM) (схема 3.41) – яскравий та ефективний червоний ариліден-лазерний барвник, винайдений у 1974 році, і був першим доданком в OLED-системах приймач-гість, запроваджених дослідниками Kodak в 1989 році. Пристрій ITO/HTL/ $Alq_3$ : DCM/Mg:Ag показав коефіцієнт еквівалентності 2,3%. Випромінювання оранжево-червоне з піковим викидом у діапазоні 570–620 нм для DCM та 610–650 нм для DCJ залежно від концентрації легуєчих речовин. Висококонцентраційний допінг призводить до більш насиченого червоного викиду; однак низька ефективність внаслідок загартування концентрації стає фактором на цих високих рівнях доданка.

Молекула DCM має електрон-донорний  $\pi$ -акцептор (так звана push-pull) структура. Вводячи більш жорстке кільце юлолідину в донорну частину, група Kodak підготувала молекулу DCJ, яка має приблизно 10-нм червоний зсув спектру випромінювання. Молекула демонструє високий рівень QE та більш насичений червоний викид у порівнянні з DCM. Однак і DCM, і DCJ мають активну метильну групу, яка може зазнати подальших реакцій конденсації, утворюючи небажані побічні продукти біс-конденсації. Цей побічний продукт виявляє широку, дуже слабку флуоресценцію. Отже, під час синтезу матеріалів серії DCM або DCJ необхідний ретельний контроль стану реакції та багаторазове очищення продукту для отримання високоефективних пристроїв. Недоліки такого складного синтетичного протоколу та виснажливих процесів очищення створюють труднощі у масштабному виробництві. Цю проблему можна вирішити, замінивши об'ємні та стерично вимогливі заступники, такі як ізо-пропіл та трет-бутилова група, на суміжну метильну групу. Це призводить до серії DCJTB, яка демонструє покращений високий рівень QE, одночасно пригнічуючи загасання концентрації. Що ще важливіше, об'ємний трет-бутиловий або ізо-пропіловий заступник на пірановому кільці дозволяє уникнути подальшої конденсації з альдегідними групами і покращує чистоту матеріалів. Однак червоні OLED, що використовують серію DCJTB, мають недолік, що вимагають вищих концентрацій допінгу, близько 2–4%, щоб налаштувати CIE на стандартний червоний. На відміну від симетричної серії DCJTB, несиметрично заміщена серія DCJPB має п'ять метильних груп замість чотирьох і пропонує відмінне випромінювання червоного кольору із порівнянними показниками, проте з відносно нижчим необхідним рівнем допінгу 0,5–2,5%.

### **1.3 Основні принципи роботи органічних світлодіодів.**

Електролюмінесценція – це люмінесценція середовища, що виникає при пропусненні через нього електричного струму. Вона являє собою пряме

перетворення електричної енергії в світлову. Використання органічних сполук для електролюмінесцентних досліджень почалося відносно недавно, в 1960-х роках минулого століття, коли була вперше продемонстрована електролюмінесценція кристалів антрацену. Однак, незважаючи на інтенсивні дослідження, перші органічні електролюмінесцентні пристрої (ЕЛП) володіли значними недоліками, такими як висока прикладна напруга, рекристалізація, низькі яскравість випромінювання ( $2,5 \text{ кд/м}^2$ ) і ефективність, а також мали малий термін служби, який становив десятки хвилин. Інтенсивний розвиток досліджень в області створення електролюмінесцентних матеріалів почався у 80-х роках після відкриття Tang і Van Slyke, які показали, що, використовуючи багат шарову структуру формування електролюмінесцентного шару, можна знизити робочу напругу і істотно збільшити квантову ефективність електролюмінесценції. Як активний шар в ЕЛП був використаний комплекс алюмінію з 8-гідроксихоноліном.

Інше дуже важливе відкриття було зроблено в 1990 році Burroughes і співробітниками, які показали можливість використання так званих  $\pi$ -спряжених полімерів як випромінюючих шарів в ЕЛП. Було показано, що механізмом електролюмінесценції таких матеріалів є інжекція з електродів в робочий шар електронів і дірок з подальшою їх рекомбінацією з утворенням фотонів.

В даний час відомі одношарові, багат шарові, планарні і неоднорідні органічні ЕЛП.

Типовий OLED є сендвічподібною структурою товщиною  $\sim 100 \text{ нм}$  і складається, окрім електродів, з одного або декількох шарів (рис. 1.5 а, б).

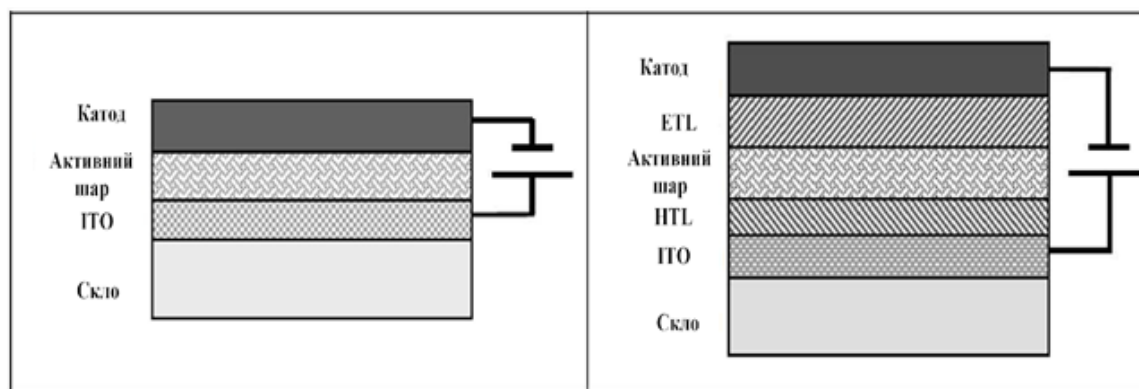


Рис. 1.5 Структура одношарового (а) і багатошарового (б) OLED

#### 1.4 Проблематика виготовлення органічних діодних структур з поляризованою природою випромінюваного світла.

##### 1.4.1 Поляризована фотолюмінесценція отриманих методом осадження під косим кутом тонких плівок $Alq_3$ .

Органічні світловипромінювальні діоди ретельно досліджуються та комерціалізуються. Однією з найактуальніших завдань в OLED-технології є отримання діодних структур з поляризованим характером випромінюваного світла та дихроїчним відношенням більше 40 [2]. Поляризоване світло має широкий спектр застосувань, таких як антиблікові та 3D-дисплеї, шифрування, оптичний зв'язок, стереоскопічні проєкційні системи та біомедицина [1, 2, 31].

$Alq_3$  широко використовується в OLED [19]. У статті [30] було показано, що показник заломлення  $Alq_3$  можна зменшити з 1,75 до 1,45 за допомогою осадження під косим кутом (OAD) у  $10^\circ$ , а потім використати шар  $Alq_3$  з низьким показником заломлення в OLED і досягти збільшення ефективності на 30 % порівняно з контрольним пристроєм. Властивості поляризованої люмінесценції в [30] не досліджували. До цього в [32] повідомлялося про отримання фотолюмінесценції з круговою поляризацією плівок  $Alq_3$ , осаджених під ковзаючим кутом (GLAD).



Органічні шари  $\text{Alq}_3$  товщиною менше 50 нм термічно наносили у вакуумі при тиску  $10^{-4}$  Па на дві скляні підкладки, розміщені перпендикулярно та під кутом  $10^\circ$  до потоку пари осаджуваної речовини, відповідно. Порошок  $\text{Alq}_3$  з чистотою вищою за 98 % придбали у фірми Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. Контроль товщини органічних плівок в он-лайн режимі здійснювався кварцовим вимірювачем товщини плівок КИТ (НВП «Академприлад», м. Суми, Україна).

Вимірювання дифракції X-променів (XRD) проводили дифрактометром STOE STADI P з лінійним детектором, чутливим до положення, в геометрії пропускання Брегга–Брентано ( $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  випромінювання з  $\lambda = 0,15406$  нм, монохроматор Ge (111), крок сканування детектора:  $0,480^\circ 2\theta$ , час накопичення: 320 с, кутова роздільна здатність  $2\theta$ :  $0,015^\circ$ ,  $2\theta$ -діапазон:  $5^\circ$ – $65^\circ$ ).

Порошок  $\text{Alq}_3$  досліджували методом диференціального термічного аналізу (ДТА) з використанням синхронного термічного аналізатора Linseis STA PT 1600 (Linseis Messgeraete GmbH, м. Зельб, Німеччина). Нагрівання від 298 К до 683 К зі швидкістю 10 К/хв здійснювали в динамічній атмосфері аргону.

Морфологію поверхні експериментальних зразків вивчали атомно-силовим мікроскопом Solver P47-PRO (NT-MDT Co.).

Спектри ФЛ при кімнатній температурі вимірювали за допомогою кварцового поляризатора (призми Глана–Тейлора) та портативного оптоволоконного спектрометра фірми Avantes BV (м. Апелдорн, Нідерланди) «AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS» з входною щілиною 25 мкм, з дифракційною ґраткою 300 штр./мм та з роздільною здатністю 1,2 нм. Час накопичення сигналу складав 200 мс.

Обертвий поляризатор, розміщувався між джерелом фотолюмінесцентного випромінювання і детектором світла. Використано спеціальне програмне забезпечення для автоматизованого комп'ютерного керування спектрометром та обробки спектрів. Зразки збуджувалися неполяризованим світлом світлодіода M365FP1 з оптоволоконним зв'язком ( $\lambda =$

365 нм, півширина дифракційної лінії максимуму (FWHM) – 9 нм, вихідна потужність світлодіода – 15,5 мВт, Thorlabs, Inc., м. Ньютон, США).

#### **1.4.2 Поляризована фотолюмінесценція отриманих методом осадження під косим кутом тонких плівок DCM та його похідних.**

Протягом останніх двох десятиріч років інтенсивно розвиваються технології створення, з подальшим вивченням властивостей, нових флуоресцентних барвників на основі 4Н-піранів [33-37, 39-41].

Починаючи з піонерських робіт Тенга і Ван Слайка [38, 42] та досліджень електролюмінесценції полімерів [43] вивчення поляризованої люмінесценції в органічних структурах швидко утвердилося як нова галузь прикладних досліджень. Сучасний стан справ у цій, відносно новій, галузі, узагальнений у низці робіт, у тому числі у [1, 2, 31, 44].

Тонкі плівки DCM та його похідних товщиною приблизно 50 нм на скляних підкладках розміщених перпендикулярно та під кутом  $10^\circ$  до потоку пари осаджуваної речовини ми отримували методом термічного вакуумного випаровування порошків вихідних органічних сполук з кварцових тиглів при тиску  $10^{-4}$  Па. Порошок DCM (чистоти 99,1 %) - 4-(диціанометилен)-2-(4-амілциклогексил)-6[4-(диметиламіностирил)]-4Н-піран, було придбано у фірми Acros Organics (м. Гель, Бельгія). Похідні диціанометиленпірану – DCM-5, DCM-17 ( $C_{22}H_{23}N_3O$ ) та DCM-18 були синтезовані в лабораторії «Матеріали і технології РК-пристроїв» інституту хімії і нових матеріалів НАН і люб'язно надані для досліджень провідним науковим співробітником Олександром Кухтою.

Контроль товщини органічних плівок в он-лайн режимі здійснювався кварцовим вимірювачем товщини плівок КИТ (НВП «Академприлад», м. Суми, Україна).

Спектри ФЛ при кімнатній температурі вимірювали за допомогою кварцового поляризатора (призми Глана–Тейлора) та портативного

оптоволоконного спектрометра фірми Avantes BV (м. Апельдорн, Нідерланди) «AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS» з вхідною щілиною 25 мкм, з дифракційною ґраткою 300 штр./мм та з роздільною здатністю 1,2 нм. Час накопичення сигналу складав 200 мс.

Обертвий поляризатор, розміщувався між джерелом фотолюмінесцентного випромінювання і детектором світла. Використано спеціальне програмне забезпечення для автоматизованого комп'ютерного керування спектрометром та обробки спектрів. Зразки збуджувалися неполяризованим світлом світлодіода M365FP1 з оптоволоконним зв'язком ( $\lambda = 365$  нм, півширина дифракційної лінії максимуму (FWHM) – 9 нм, вихідна потужність світлодіода – 15,5 мВт, Thorlabs, Inc., м. Ньютон, США).

### **1.4.3 Синтез та оптичні властивості композитних структур на основі ZnO та Alq<sub>3</sub>.**

Завдяки широкому практичному використанню технології OLED знаходяться в центрі постійної уваги вчених, які працюють в області оптоелектроніки. Невирішеними залишаються такі серйозні проблеми OLED-пристроїв, як погіршення властивостей через вплив молекул кисню та води, відносно низькі температури склування, низька рухливість носіїв заряду через аморфну природу твердих тіл з органічних молекул [4]. Крім цього, проблема виготовлення WOLED також залишається актуальною [45]. Одним із перспективних шляхів вирішення цих проблем є використання нанокompозитів для створення гібридних органо-неорганічних світлодіодів. Для оптимізації таких гібридних систем з контрольованими оптоелектронними властивостями необхідно і важливо мати глибоке розуміння процесів електронної передачі енергії між органічними та неорганічними підсистемами [5].

Як вже було сказано, Alq<sub>3</sub> широко використовується в OLED-технології. Тоді як напівпровідникові матеріали на основі ZnO зараз вважаються найкращою альтернативою ITO, оскільки вони значно дешевші та нетоксичні

[46]. ZnO також є світловипромінюючим матеріалом [49]. У світі вже існує багато компаній, які займаються виробництвом прозорих та електропровідних оксидів на основі ZnO для потреб електроніки [47]. Найбільш складною проблемою електрооптичних пристроїв на основі ZnO є відсутність стабільного та надійного легування *p*-типу; головним чином завдяки властивості самокомпенсації ZnO [49]. З цієї причини світлодіоди на основі ZnO виготовляють комбінуванням ZnO *n*-типу з напівпровідником *p*-типу, відмінним від ZnO, наприклад Cu<sub>2</sub>O, ZnTe, SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, AlGaIn, GaIn або *p*-типу провідним полімером [49,50]. Існує чимало публікацій, присвячених окремо ZnO та Alq<sub>3</sub>, тоді як композитні матеріали на їх основі вивчали лише кілька дослідницьких груп з Індії, Швейцарії, та Японії [48]. Вони розглядали різні комбінації цього композиту, такі як аморфний або полікристалічний Alq<sub>3</sub> або ZnO, легований ZnO або Alq<sub>3</sub>, композитні нанодропи, гетероструктури або Alq<sub>3</sub>, вбудовані в поруватий ZnO та спостерігали посилення інтенсивності фотолюмінесценції Alq<sub>3</sub> та ZnO [48].

Відомий спосіб одержування нанокompозитного матеріалу у формі порошку на основі наночастинок цинк оксиду та трихінолітату алюмінію (Alq<sub>3</sub>) [51]. За цим способом 4,398 г цинк ацетату дигідрату (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) розчиняють у 100 мл етанолу, безперервно перемішуючи розчин, й додають NaOH для підтримання значення рН рівного 7. Утворений білий осад ZnO промивають декілька разів бідистильованою водою. Промитий осад сушать при температурі 343 К. Для одержування композиту Alq<sub>3</sub>/ZnO з 10 ваг. % ZnO, 4,13 г Alq<sub>3</sub> розчиняють у 100 мл етанолу і перемішують. Після двогодинного перемішування розчину Alq<sub>3</sub> у нього по краплях додають заздалегіть приготовлений розчин ZnO в етанолі з концентрацією 0,0081 г/літр. Речовини перемішують до утворення однорідної суміші обидвох компонент. Отриманий матеріал висушують при 423 К. Недоліком способу є використання наночастинок ZnO з поверхнями вкритими ОН-групами, оскільки їхній синтез відбувається при температурі 423 К. Наявність гідроксильних груп приводить до деградації сполуки Alq<sub>3</sub> і, відповідно, швидкого руйнування композиту.

Відомий й інший спосіб одержування нанокompозитного плівкового матеріалу на основі наночастинок цинк оксиду та  $Alq_3$  [52]. За цим способом 4,398 г цинк ацетату дигідрату ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) розчиняють у 100 мл етанолу, безперервно перемішуючи розчин, й додають NaOH для підтримання значення рН на рівні 7. Утворений білий осад ZnO промивають декілька разів бідистильованою водою. Промитий осад сушать при температурі 343 К.  $Alq_3$  та ZnO (5 ваг. %, 10 ваг. %, 20 ваг. %, 30 ваг. %, 40 ваг.% або 50 ваг. %) розчиняють у 100 мл етанолу ( $C_2H_5OH$ ) з додаванням 0,2 мл концентрованої кислоти HCl. Розчин безперервно перемішують при 343 К упродовж години. Плівки  $Alq_3/ZnO$  наносять на скляну підкладку. Почергово кожен з десяти шарів плівки сушать на повітрі і відпалюють при температурі 423 К упродовж п'яти хвилин. Коли одержують покриття з десяти 10 шарів, то здійснюють відпал нанокompозитного плівкового матеріалу упродовж години при температурі 423 К. Недоліком способу є використання наночастинок ZnO з поверхнями вкритими OH-групами, оскільки їхній синтез відбувається при температурі 423 К. Наявність гідроксильних груп приводить до деградації сполуки  $Alq_3$  і, відповідно, швидкого руйнування композиту.

Також відомий спосіб одержування нанокompозитного плівкового матеріалу на основі цинк оксиду та  $Alq_3$  [53]. За цим способом прекурсор золь-гелю ZnO одержують розчиненням 0,5 М цинк ацетату дигідрату ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) у 2-метоксиетанолі, з покрпельним додаванням стабілізатора – моноетаноламіну зі співвідношенням 1:1 та з двогодинним перемішуванням при 450 об/хв і 333 К. Цей розчин залишають при кімнатній температурі на 24 години для утворення гелю, потім його фільтрують через шприцевий фільтр з діаметром пор 0,2 мкм.  $10^{-3}$  М  $Alq_3$  розчиняють у 2-метоксиетанолі, перемішуючи дві години розчин при 450 об/хв. Після чого розчин фільтрують з використанням шприцевого фільтра з діаметром пор 0,2 мкм. Відфільтровані розчини ZnO та  $Alq_3$  перемішують в об'ємному співвідношенні 4:1. Отриману речовину осаджують центрифугуванням на скляні та покриті шаром з оксидів індію та олова (ITO) підкладки при 2000

об/хв упродовж 30 с. Роблять 5 покриттів. Після кожного покриття зразки сушать при 473 К упродовж 10 хв на гарячій плиті. Недоліком способу є використання наночастинок ZnO з поверхнями покритими ОН-групами, оскільки їхній синтез відбувається при температурі 473 К. Наявність гідроксильних груп призводить до деградації сполуки  $Alq_3$  і, відповідно, швидкого руйнування композиту.

Відомий спосіб одержування композитного плівкового матеріалу на основі ZnO та  $Alq_3$  [54]. За цим способом у високовакуумну установку з плазмовим реактором дозовано подають прекурсор  $(C_2H_5)_2Zn$  і кисень одним потоком так, щоб тиск у робочій камері установки змінився з  $5 \cdot 10^{-5}$  Па до 0,05 Па. Молекули  $Alq_3$  випаровують з комірки Кнудсенівського типу при 513 К на закріплену на відстані 12 см над коміркою під кутом  $10^\circ$  до вертикалі кремнієву або кварцову підкладку. Швидкість осадження нанокompозитної плівки контролюють мікрозважуванням з використанням кварцового кристалу і витримують її на рівні 0,4 нм/с. Осаджену плівку 15 хв відпалюють у вакуумі при 823 К. Недоліком способу є використання для одержування композитного матеріалу складного і дорогого обладнання.

Відомий ще один спосіб одержування нанокompозитного плівкового матеріалу на основі ZnO та  $Alq_3$  [55]. За цим способом плівку ZnO, товщиною 75 нм, осаджують на скляну підкладку покриту шаром ІТО високочастотним магнетронним розпиленням ZnO мішені (99,9 %) з діаметром 152,4 мм і з товщиною 5 мм. Потім поверх плівки ZnO осаджують плівку  $Alq_3$  товщиною 55 нм термічним вакуумним випаровуванням при тиску 1,3 мПа без підігріву підкладки. Недоліком способу є використання для одержування плівки ZnO складного і дорогого обладнання.

Подібним до використаного нами способом є спосіб одержування нанокompозитного матеріалу на основі ZnO та  $Alq_3$  [56]. За цим способом розчин цинк ацетату дигідрату  $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$  наносять центрифугуванням на підкладку, покриту плівкою ІТО, для формування шару зародків для росту нанострижнів ZnO. Опісля шар зародків відпалюють при

623 К на повітрі 20 хв. Готують реакційний розчин для одержування ZnO нанострижнів змішуванням 25 мМ цинк нітрату гексагідрату ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) і 25 мМ уротропіну ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) у 200 мл деіонізованої води у скляній посудині. Скляну посудину з розчином та з підкладкою покритою шаром зародків поміщають у водяний термостат нагрітий до 365 К на 15 хв. Після чого підкладку виймають з розчину, промивають в етанолі та в деіонізованій воді і висушують на повітрі. Плівку  $\text{Alq}_3$  осаджують поверх ZnO нанострижнів термічним вакуумним випаровуванням зі швидкістю 0,03 нм/с. Недоліком способу є використання нанострижнів ZnO з поверхнями покритими ОН-групами, оскільки їхній синтез відбувається при температурі 365 К. Наявність гідроксильних груп призводить до деградації сполуки  $\text{Alq}_3$  і швидкого руйнування композиту.

Натомість, ми на Si (100) підкладках методом газотранспортних реакцій у горизонтальній трубчастій електропечі на повітрі за температури 500°C та при використанні чистого металевого порошку Zn (чистота > 98 %) отримали мікроголки ZnO [48]. А коли використали, як вихідний матеріал для випаровування, суміш порошкоподібного цинк оксиду високої чистоти, металевого цинку та графіту в пропорції 1:1:1, то отримали гексагональні мікродиски ZnO. Для отримання мікродисків ZnO суміш порошків поміщали в герметичний кінець кварцової трубки, тоді як підкладку – біля відкритого кінця. Порошкову суміш нагрівали до температури приблизно 1050°C, а підкладка знаходилася в зоні температур 700–750°C. Через 60 хв нагрівання електропечі нами вимикалося. Після самовільного охолодження до кімнатної температури на підкладці візуально можна було помітити однорідно осаджений шар білого кольору, тобто осаджений цинк оксид.

Поверх структур ZnO або на чисту кремнієву підкладку ми осаджували у вакуумі при тиску  $10^{-4}$  Па органічні шари  $\text{Alq}_3$  товщиною менше 50 нм. Для випаровування використовували порошок  $\text{Alq}_3$ , з чистотою 99,995 %, придбаний у фірми Sigma-Aldrich Corporation. Контроль товщини органічних плівок в он-

лайн режимі здійснювався кварцовим вимірювачем товщини плівок КИТ (НВП «Академприлад», м. Суми, Україна).

Вимірювання дифракції X-променів (XRD) проводили дифрактометром STOE STADI P з лінійним детектором, чутливим до положення, в геометрії пропускання Брегга–Брентано (Cu  $K_{\alpha 1}$  випромінювання з  $\lambda = 0,15406$  нм, монохроматор Ge (111), крок сканування детектора:  $0,480^\circ 2\theta$ , час накопичення: 320 с, кутова роздільна здатність  $2\theta$ :  $0,015^\circ$ ,  $2\theta$ -діапазон:  $5^\circ$ – $65^\circ$ ).

Морфологію поверхні та локальний хімічний аналіз експериментальних зразків здійснювали растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором REMMA-102-02 (ВАТ «SELMІ», м. Суми, Україна).

Спектри ФЛ при кімнатній температурі вимірювали за допомогою портативного оптоволоконного спектрометра фірми Avantes BV (м. Апелдорн, Нідерланди) «AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS» з вхідною щілиною 25 мкм, з дифракційною ґраткою 300 штр./мм та з роздільною здатністю 1,2 нм разом або без кварцового поляризатора (призми Глана–Тейлора). Використано спеціальне програмне забезпечення для автоматизованого комп'ютерного керування спектрометром та обробки спектрів. Зразки збуджувалися або неполяризованим світлом світлодіода M365FP1 з оптоволоконним зв'язком ( $\lambda = 365$  нм, півширина дифракційної лінії максимуму (FWHM) – 9 нм, вихідна потужність світлодіода – 15,5 мВт, Thorlabs, Inc., м. Ньютон, США), або випромінюванням Nd:YAG лазера (266 нм, макс. вих. потужність – 1 мкДж, тривалість імпульсу < 1 нс, макс. частота повторення – 10 кГц).



## РОЗДІЛ II. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ І МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

### 2.1 Методики отримання органічних плівок та виготовлення OLED.

Тонкі органічні плівки (Е)-2-(2-(4-(диметиламіно)стирил)-6-((3-гідроксифеноксид)метил)-4Н-піран-4-іліден)малононітрилу (DCM-18, хімічна формула –  $C_{25}H_{21}N_3O_3$ ), тріс(8-гідроксихінолілату)алюмінію ( $Alq_3$ ) та  $Alq_3$ :DCM-18 (10 ваг. %) отримували у вакуумному універсальному пості ВУП-5М (ВАТ «SELMІ», м. Суми, Україна) методом термічного осадження у вакуумі при тиску  $10^{-4}$  Па на підкладки з оптично прозорого скла або зі скла, вкритого прозорим провідним шаром індію-олова оксиду (ІТО). Підкладки з ІТО (з поверхневим опором 70–100 Ом/кв) закуплялися у фірми Sigma-Aldrich (м. Сент-Луїс, США) виготовлення OLED. Порошок  $Alq_3$  (чистоти 99,995 %) також було придбано у фірми Sigma-Aldrich. Порошок DCM-18 був люб'язно наданий для досліджень старшим науковим співробітником, кандидатом фізико-математичних наук Олександром Кухтою. Контроль товщини органічних плівок в он-лайн режимі здійснювався кварцовим вимірювачем товщини плівок КИТ (НВП «Академприлад», м. Суми, Україна).

Хімічна структура молекул диціанометилєпірану (DCM), DCM-18 та  $Alq_3$  показана на рис. 2.1.

При виготовленні OLED, контакт з плівкою  $Alq_3$  формували з Al термічним вакуумним випаровуванням [57]. Плівка алюмінію осаджувалася через круглий отвір в масці діаметром приблизно 3 мм. Товщину шарів моніторили кварцовим вимірювачем товщини плівок КИТ. Як фоторезист-ізолятор був використаний рідкий фотопозитивний резист на основі о-нафтохінон-діазиду та новолаку (різновид фенолформальдегідної смоли) «Positive 20» КОНТАКТ CHEMIE [58]. Схематичне зображення органічного світлодіода показано на рис. 2.2.

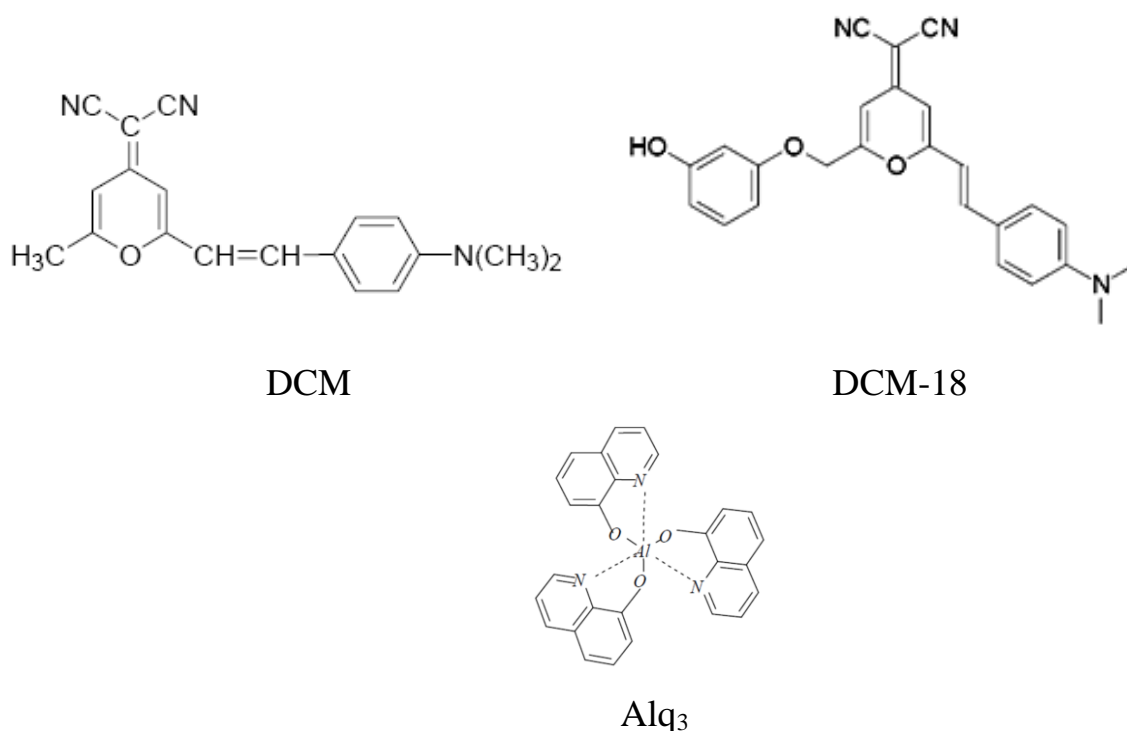


Рис. 2.1 Хімічна структура молекул DCM, DCM-18 та Alq<sub>3</sub>.

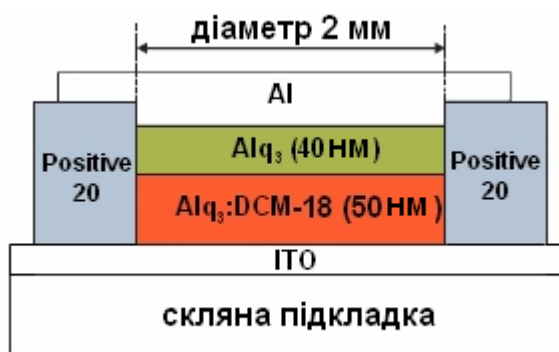


Рис. 2.2 Схематична структура органічного світлодіода на основі тонких плівок Alq<sub>3</sub> та Alq<sub>3</sub>:DCM-18 (10 ваг. %).

## 2.2 Вимірювання оптико-спектральних властивостей експериментальних зразків.

Спектри оптичного поглинання вимірювались портативним оптоволоконним спектрометром AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS фірми Avantes BV (м. Апелдорн, Нідерланди) з вхідною щілиною 25 мкм, з дифракційною ґраткою 300 ліній/мм та з роздільною здатністю 1,2 нм.

Детектування світла у спектрометрі здійснюється ПЗЗ-матрицею на 2048 пікселів. Для автоматизованого комп'ютерного керування спектрометром і опрацювання спектрів використовувалося спеціальне програмне забезпечення AvaSoft 8. Використовувалося збалансоване компактне дейтерій-галогенне джерело світла Avantes AvaLight-DHc (200–2500 нм)

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) вимірювалися лабораторним обладнанням на основі автоматизованого монохроматора/спектрографа M266 фірми SolarLS JSC підключеним до ПЗЗ-камери, на основі давача Hamamatsu S7030-1006S. Зразки збуджувались GaN-лазером (405 нм).

Спектри електролюмінесценції вимірювали портативним волоконно-оптичним спектрометром AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS з вхідною щілиною 200 мкм, дифракційною решіткою 300 ліній/мм та з роздільною здатністю 9 нм. Час накопичення сигналу становив 200 мс.

## РОЗДІЛ III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1 Спектр поглинання, отриманий при кімнатній температурі, тонкої плівки DCM-18.

На рис. 3.1 показано спектр поглинання, отриманий при кімнатній температурі тонкої плівки DCM-18, нанесеної на скляну оптично прозору підкладку. Плівка DCM-18, як і барвник DCM, має дуже широку область поглинання в діапазоні від 275 нм до 600 нм, зі смугами поглинання, де довгохвильова смуга виявляється більш інтенсивною, ніж короткохвильова [59]. У спектрі поглинання тонкої плівки DCM-18 є два широкі піки поглинання при 440 нм з плечем при 347 нм і при 488 нм. Матеріали типу DCM виявляють сольватохромну поведінку. Тобто місцеположення максимуму в спектрі поглинання похідних DCM зазнає зсуву в область більших довжин хвиль світла при зростанні полярності середовища (розчинника чи підкладки) [60]. Наші результати узгоджуються з результатами для барвника DCM, наведеними в [59,60].

Характерною особливістю DCM, яка визначає його функціональні властивості, є одночасна присутність у складі молекули донорної та акцепторної груп, сполучених між собою ненасиченим містком, що призводить до помітного розділення зарядів різнойменних знаків вже в основному стані, яке збільшується при збудженні молекули [61]. Розділення заряду в молекулі DCM забезпечує їй значний дипольний момент як в основному, так і в електронно-збудженому станах і визначає її електричні властивості [61]. З цієї ж причини положення смуг поглинання і флуоресценції залежить від полярності розчинника [59-61].

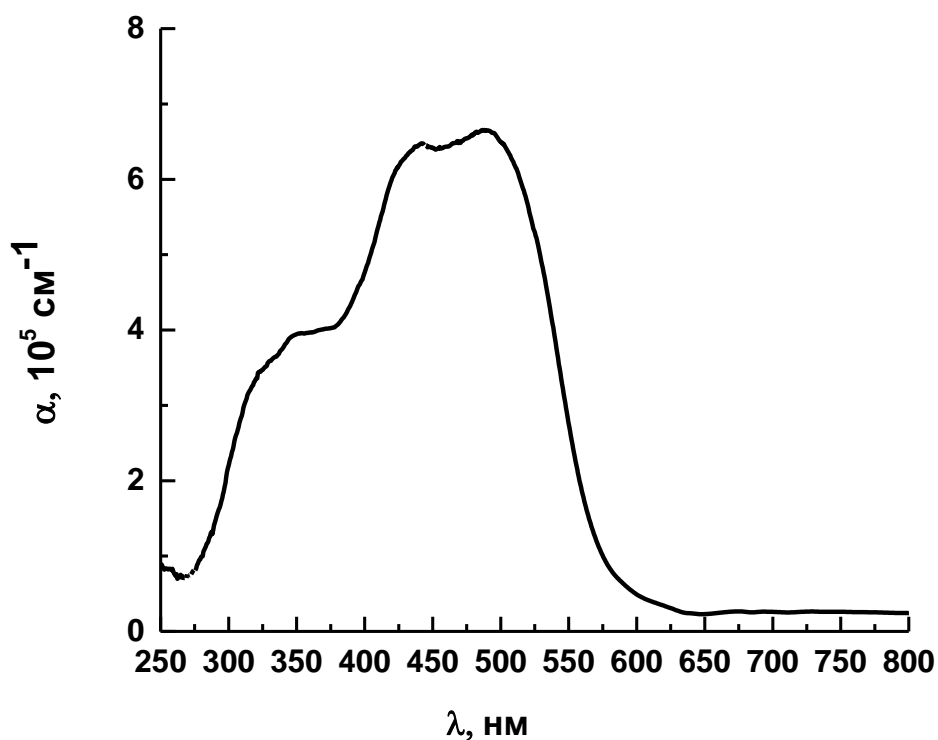


Рис. 3.1 Спектр поглинання, отриманий при кімнатній температурі, тонкої плівки DCM-18 товщиною 100 нм, осадженої на підкладку з оптично прозорого скла.

### 3.2 Фотолюмінесценція тонкої органічної плівки DCM-18.

Як видно з рис. 3.2, спектр ФЛ тонкої плівки DCM-18, вимірний при кімнатній температурі, містить три смуги, що перекриваються, з максимумами при 570 нм, 635 нм і 665 нм у видимій області. Про пік розташований приблизно 660 нм для сполуки DCM повідомлялось в літературі [59, 62].

Отриманий спектр є подібним до спектрів фотолюмінесценції плівок DCM розглянутих у роботах [63,64]. Пояснення природи смуг фотолюмінесценції молекул DCM у різноманітних розчинниках дуже добре описано в [60]. Згідно [60], широка смуга фотолюмінесценції молекул DCM у розчинниках може бути сформованою випромінюванням з локального збудженого стану («locally excited state», довжина хвилі випромінювання  $\lambda =$

560–580 нм), стану внутрішньомолекулярного перенесення заряду («intramolecular charge transfer emitting state»,  $\lambda = 610$  нм) і скрученого внутрішньомолекулярного стану перенесення заряду («twisted intramolecular charge transfer state»,  $\lambda = 630$  нм). Відмітимо, що смуги свічення плівок DCM порівняно зі смугами свічення розчинів DCM зазнають зміщення у червону область спектру довжин хвиль світла внаслідок значнішої міжмолекулярної взаємодії [64-66].

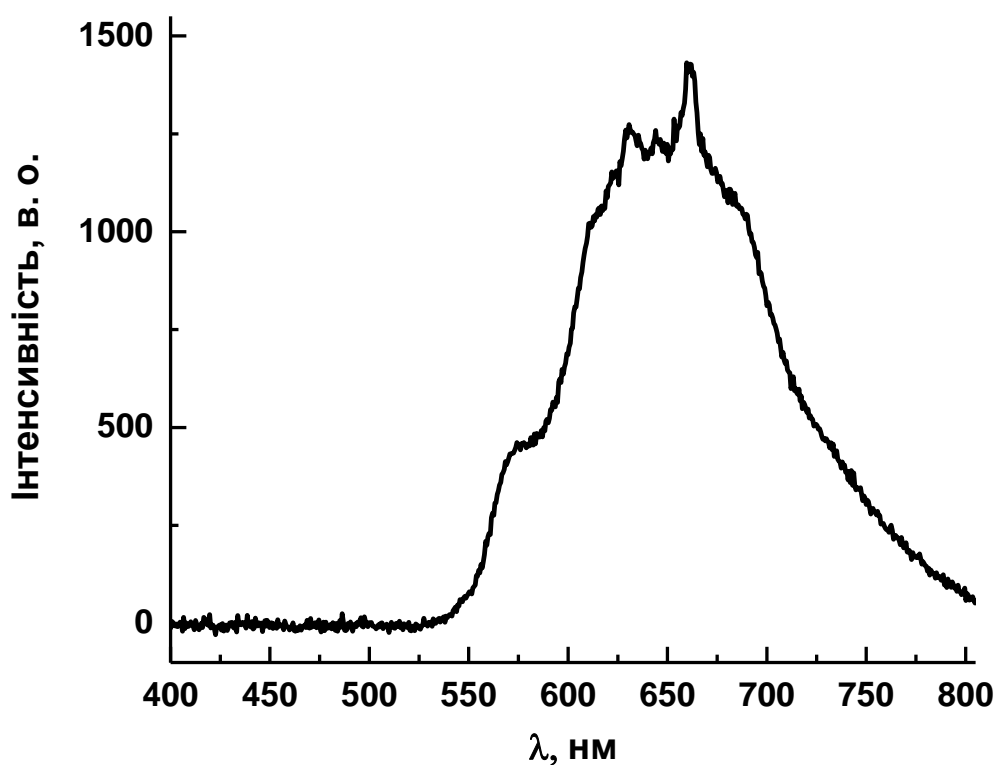


Рис. 3.2 Спектр ФЛ плівки DCM-18 товщиною 100 нм, вимірний при кімнатній температурі.

### 3.3 Електролюмінесценція гетероструктури з конфігурацією ІТО/Alq<sub>3</sub>:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq<sub>3</sub>/Al.

Проблему зі слабкою інтенсивністю свічення тонкої плівки DCM-18 вдалося подолати застосуванням системи «гість–господар». Тобто змішуванням молекул сполуки – «гостя» з іншою речовиною – «господарем». Ми

скористалися органічною речовиною Alq<sub>3</sub>, яка, за звичай, використовується як сполука – «господар» через сумісність енергетичних рівнів [67-69].

На рис. 3.3 представлено спектри електролюмінесценції нашої гетероструктури з конфігурацією ITO/Alq<sub>3</sub>:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq<sub>3</sub>/Al. Інтенсивність електролюмінесценції зростала зі збільшенням прикладеної напруги. Спектри електролюмінесценції містили широку смугу в діапазоні приблизно від 550 нм до 800 нм з максимумом в околі 660–665 нм. У спектрі електролюмінесценції, отриманому при проходженні через гетероструктуру струму з густиною 0,27 мА/см<sup>2</sup>, спостерігалось чітке плече в смуги випромінювання, приблизно при 530 нм, з боку високих енергій. Згідно з літературними даними, за звичайних умов, Alq<sub>3</sub> випромінює зелене світло з максимумом приблизно при 530 нм [70].

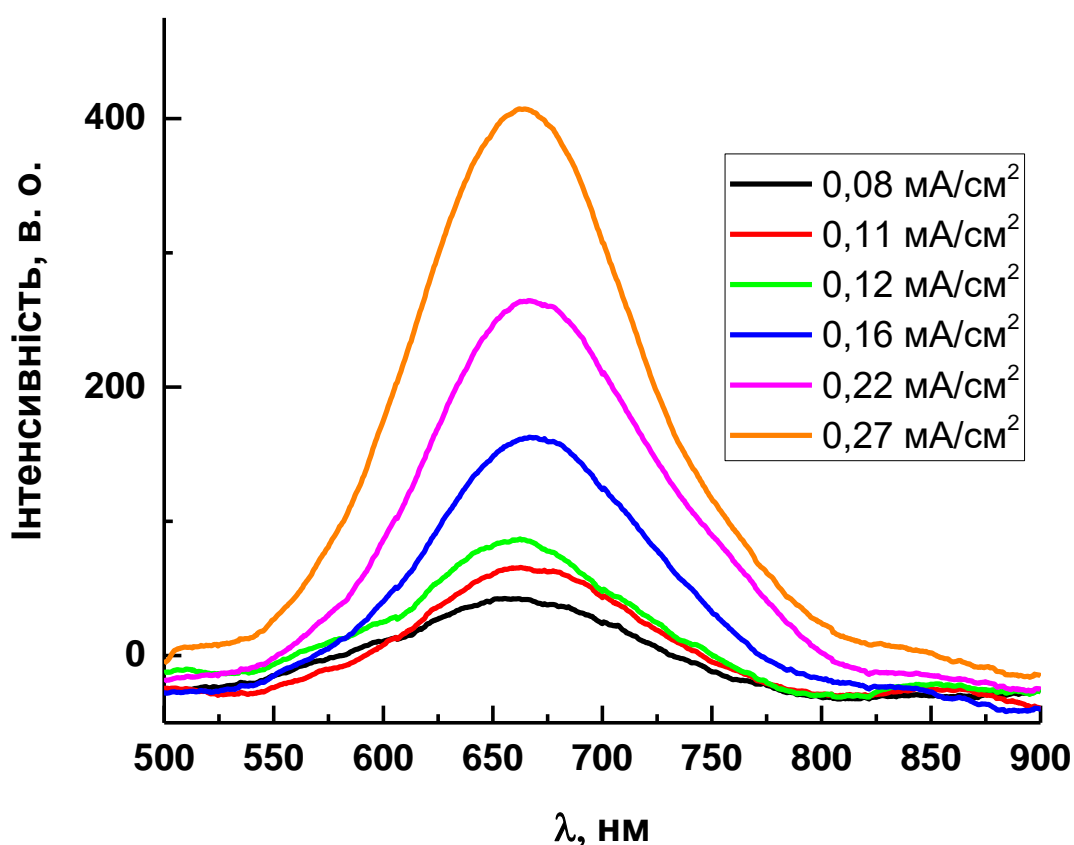


Рис. 3.3 Спектри електролюмінесценції OLED з конфігурацією ITO/Alq<sub>3</sub>:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq<sub>3</sub>/Al, виміряні за кімнатної температури за різних струмів інжекції.

Електролюмінесцентне випромінювання гетероструктури ІТО/Alq<sub>3</sub>:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq<sub>3</sub>/Al (для густини струму 0,27 мА/см<sup>2</sup>) мало колірні координати СІЕ (x; y) (0,56; 0,32) (рис. 3.4). Тобто випромінювалося гаряче червоно-оранжеве світло з еквівалентною температурою T = 2112 К.

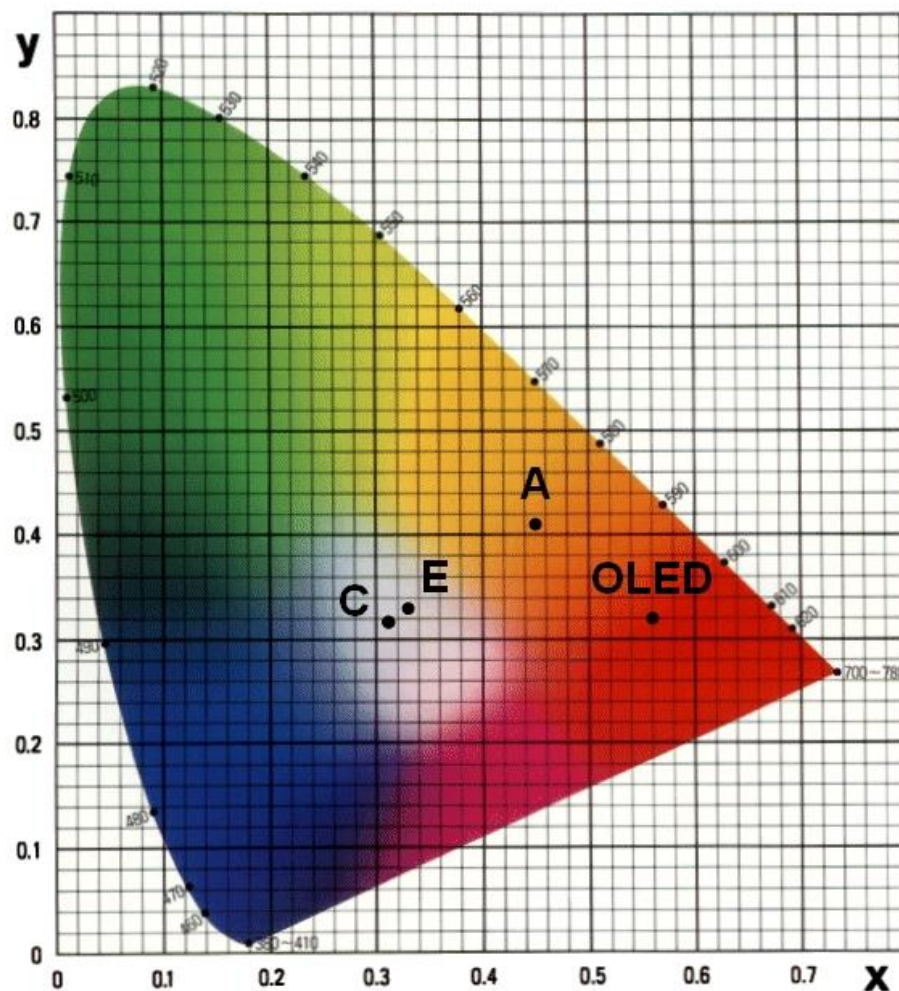


Рис. 3.4 Спектр електролюмінесценції OLED-гетероструктури ІТО/Alq<sub>3</sub>:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq<sub>3</sub>/Al в колірних координатах: OLED – наша ІТО/Alq<sub>3</sub>:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq<sub>3</sub>/Al гетероструктура; А, С, Е – стандартні випромінювачі.



## ВИСНОВКИ

В магістерській роботі на основі опрацювання літературних джерел наведено опис технологій отримання та фізичних властивостей найбільш широко використовуваних в галузі OLED технологій люмінесцентних органічних речовин. При виконанні роботи було вперше виготовлено органічний світлодіод на основі сполуки (E)-2-(2-(4-(диметиламіно)стирил)-6-((3-гідроксифеноксид)метил)-4H-піран-4-ілден)малононітрилу (DCM-18, хімічна формула –  $C_{25}H_{21}N_3O_3$ ) зі структурою ITO/Alq<sub>3</sub>:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq<sub>3</sub>/Al.

Встановлено, що спектр оптичного поглинання, отриманий при кімнатній температурі, тонкої плівки DCM-18, нанесеної на скляну оптично прозору підкладку, як і барвник 4-(диціанометил)-2-(4-амілциклогексил)-6[4-(диметиламіностирил)]-4H-піран (DCM), має дуже широку область поглинання в діапазоні від 275 нм до 600 нм, зі смугами поглинання, де довгохвильова смуга виявляється більш інтенсивною, ніж короткохвильова.

Спектр фотолюмінесценції тонкої плівки DCM-18, виміряний при кімнатній температурі, містив три смуги, що перекривалися, з максимумами при 570 нм, 635 нм і 665 нм у видимій області. Він виявився подібним до спектрів фотолюмінесценції плівок DCM.

Інтенсивність електролюмінесценції нашої гетероструктури з конфігурацією ITO/Alq<sub>3</sub>:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq<sub>3</sub>/Al зростала зі збільшенням прикладеної напруги. Спектри електролюмінесценції містили широку смугу в діапазоні приблизно від 550 нм до 800 нм з максимумом в околі 660–665 нм. У спектрі електролюмінесценції, отриманому при проходженні через гетероструктуру струму з густиною 0,27 мА/см<sup>2</sup>, спостерігалося чітке плече в смуги випромінювання, приблизно при 530 нм, з боку високих енергій. Наявність цього плеча пояснено випромінюванням світла зі сполуки Alq<sub>3</sub>.

Електролюмінесцентне випромінювання гетероструктури ITO/Alq<sub>3</sub>:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq<sub>3</sub>/Al (для густини струму 0,27 мА/см<sup>2</sup>) мало колірні координати CIE (x; y) (0,56; 0,32). Тобто випромінювалося гаряче червоно-оранжеве світло з еквівалентною температурою T = 2112 К.

Отримані наукові результати стануть основою для подальших робіт зі створення високоефективних органічних світлодіодів, зокрема з поляризованим світлінням.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Zhou L. Highly Linearly Polarized Light Emission from Flexible Organic Light-Emitting Devices Capitalized on Integrated Ultrathin Metal-Dielectric Nanograting / L. Zhou, Y.-F. Zhu, Q.-Y. Zhang [et al.] // *Optics Express*. – 2020. – V. 28. – P. 13826–13836.
2. *Organic Light Emitting Devices* / ed. by J. Singh. – Rijeka : IntechOpen, 2012. – 244 p.
3. Dyreklev P. Polarized Electroluminescence from an Oriented Substituted Polythiophene in a Light Emitting Diode / P. Dyreklev, M. Berggren, O. Inganäs [et al.] // *Advanced Materials*. – 1995. – V. 7. – P. 43–45.
4. *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications* / Ed. by A. Buckley. – Sawston : Woodhead Publishing Limited, 2013. – 666 p.
5. Manzhia P. Mg-Doped ZnO Nanostructures for Efficient Organic Light Emitting Diode / P. Manzhia, R. Kumari, M. B. Alam [et al.] // *Vacuum*. – 2019. – V. 166. – P. 370–376.
6. Chen Y. Highly Efficient Inverted Organic Light-Emitting Devices Adopting Solutionprocessed Double Electron-Injection Layers / Y. Chen, S. Chu, R. Li [et al.] // *Organic Electronics*. – 2019. – V. 66. – P. 1–6.
7. Lee H. Improvement of Electron Injection in Inverted Bottom-Emission Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes Using Zinc Oxide Nanoparticles / H. Lee, I. Park, J. Kwak [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – P. 153306.
8. Mucur S. P. Triangular-Shaped Zinc Oxide Nanoparticles Enhance the Device Performances of Inverted OLEDs / S. P. Mucur, T. A. Tumay, S. Birdoğan [et al.] // *Nano-Struct. & Nano-Obj.* – 2015. – V. 1. – P. 7–14.
9. Qian L. Electroluminescence from Light-Emitting Polymer/ZnO Nanoparticle Heterojunctions at Sub-Bandgap Voltages / L. Qian, Y. Zheng, K. R. Choudhury [et al.] // *Nano Today*. – 2010. – V. 5. – P. 384–389.
10. Jeong K. W. Enhancing the Electroluminescence of OLEDs by Using ZnO Nanoparticle Electron Transport Layers That Exhibit the Auger Electron Effect

- / K. W. Jeong, H. S. Kim, G. R. Yi, C. K. Kim // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2018. – V. 663. – P. 61–70.
11. Kovalev D. S. Dielectric Properties of Liquid-Crystal Azomethine Polymer with a Side Alkyl-Substituted Chain, Doped with Fullerene C<sub>60</sub> / D. S. Kovalev, S. V. Kostromin, V. Musteața [et al.] // *Phys. Solid State*. – 2016. – V. 58. – P. 835–839.
  12. Junaid M. A Review on Graphene-Based Light Emitting Functional Devices / M. Junaid, M. H. Md Khir, G. Witjaksono [et al.] // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – P. 4217.
  13. Hong G. A Brief History of OLEDs – Emitter Development and Industry Milestones / G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt [et al.] // *Adv. Mater.* – 2021. – V. 2021. – P. 2005630.
  14. Salehi A. Recent Advances in OLED Optical Design / A. Salehi, X. Fu, D.-H. Shin, F. So // *Adv. Funct. Mater.* – 2019 – V. 29. – P. 1808803.
  15. Kumar S. A. Device Engineering Aspects of Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) / S. A. Kumar, J. S. Shankar, B. K Periyasamy, S. K. Nayak // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. – 2019. – V. 58. – P. 1597–1624.
  16. Das H. S. Organic Light Emitting Diode (OLED) Technology and its Applications: Literature Review / H. S. Das, P. K. Nandi // *Biodiversity Online Journal*. – 2021. – V. 2. – P. 1–3.
  17. Ha J. M. Recent Advances in Organic Luminescent Materials with Narrowband Emission / J. M. Ha, S. H. Hur, A. Pathak // *NPG Asia Materials*. – 2021. – V. 13. – P. 53.
  18. Schols S. Device Architecture and Materials for Organic Light-Emitting Devices / S. Schols. – Dordrecht : Springer, 2011. – 154 p.
  19. Kalyani N. T. Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) / N. T. Kalyani, H. Swart, S. J. Dhoble. – Duxford : Woodhead Publishing, 2017. – 319 p.
  20. Tsujimura T. OLED Display Fundamentals and Applications. Second Edition / T. Tsujimura. – Hoboken : John Wiley & Sons Inc., 2017. – 320 p.

21. <https://omdia.tech.informa.com/OM022509/OLED-Display-Market-Tracker--3Q21-Analysis>
22. Баришніков Г. В. Елементи та пристрої органічної електроніки: колективна монографія / Г. В. Баришніков, І. І. Гельжинський, З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк, Б. П. Мінаєв, П. Й. Стахіра. – Львів : «Простір – М», 2020. – 224 с.
23. 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.
24. Органічна електроніка: навчальний посібник / Г. В. Баришніков, Д. Ю. Волинюк, І. І. Гельжинський [та ін.]; за ред. З. Ю. Готри. Львів : Видавництво «Львівської політехніки», 2014. – 292 с.
25. Коротун А. В. Нанофотонні технології. Сучасний стан і перспективи / А. В. Коротун, А. О. Коваль, А. А. Крючин [та ін.]. – Ужгород : ФОП Сабов А. М., 2019. – 482 с.
26. Коваль В. М. Оптоелектронні інформаційні системи: Конспект лекцій [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка», освітньої програми «Мікро- та наноелектроніка» / В. М. Коваль. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 165 с.
27. D. Kaushika P. A New Generation of Organic Light-Emitting Displays-OLED / P. Kaushika D., N. Patel and Ravi Vataliya // International Journal of Scientific Research and Reviews. – 2018. – V. 7. – P. 697–706.
28. Гельжинський І. І. Розроблення органічних нанорозмірних світловипромінюючих структур білого кольору [Текст] : дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 «Твердотільна електроніка» / І. І. Гельжинський. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2021. – 295 с.

29. Fecková M. Organic and Organometallic Heterocyclic Luminescent Materials: Towards OLED Applications. Dissertation Work / M. Fecková. – Université Rennes 1; Univerzita Pardubice, 2021. – 185 p.
30. Yao Y.-S. Starburst DCM-Type Red-Light-Emitting Materials for Electroluminescence / Y.-S. Yao, J. Xiao, X.-S. Wang [et al.] // Applications Advanced Functional Materials. – 2006. – V. 16. – P. 709–718.
31. Zhang D.-W. Recent Advances in Circularly Polarized Electroluminescence Based on Organic Light-Emitting Diodes / D.-W. Zhang, M. Li and C.-F. Chen // Chem. Soc. Rev. – 2020. – V. 49. – P. 1331–1343.
32. Hrudý P. C. P. Highly Ordered Organic Alq<sub>3</sub> Chiral Luminescent Thin Films Fabricated by Glancing-Angle Deposition / P. C. P. Hrudý, K. L. Westra, M. J. Brett // Adv. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 224–228.
33. Chen C.-T. Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices / C.-T. Chen // Chem. Commun. – 2004. – V. 16. – P. 4389–4400.
34. Guo Z. Dicyanomethylene-4H-Pyran Chromophores for OLED Emitters, Logic Gates and Optical Chemosensors / Z. Guo, W. Zhu and H. Tian // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – P. 6073–6084.
35. Photophysical Properties of 4-(Dicyanomethylene)-2-Methyl-6-(4-Dimethylaminostyryl)-4H-Pyran (DCM) and Optical Sensing Applications. Chapter 1 in Book: Photophysics, Photochemical and Substitution Reactions – Recent Advances / ed. by S. Saha, R. K. Kanaparthi, T. Soldatovic. – Rijeka : IntechOpen CY, 2021. – 230 p.
36. Wang C. Trace Detection of RDX, HMX and PETN Explosives Using a Fluorescence Spot Sensor / C. Wang, H. Huang, B. R. Bunes [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – P. 25015 (9 pp).
37. El-Shishtawy R. M. Pyran-Squaraine as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: DFT/TDDFT Study of the Electronic Structures and Absorption Properties / R. M. El-Shishtawy, S. A. Elroby, A. M. Asiri, R. H. Hilal // International Journal of Photoenergy. – 2014. – V. 2014. – P. 136893 (11 pp).

38. Tang C. Electroluminescence of Doped Organic Thin Films / C. Tang, S. VanSlyke // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – V. 65. – P. 3610–3616.
39. Datta K. Strain Sensitivity of Dielectric Polarization to Doping in a Host: Guest Medium / K. Datta, P. B Deotare // *Optical Materials Express*. – 2020. – V. 10. — P. 3021–3029.
40. Lee S. Twisted Intramolecular Charge Transfer State of a “Push-Pull” Emitter / S. Lee, M. Jen, Y. Pang // *Int. J. Mol. Sci.* – 2020. – V. 21. – P. 7999 (15 pp).
41. di Nunzio M. R. Confinement Effect of Micro- and Mesoporous Materials on the Spectroscopy and Dynamics of a Stilbene Derivative Dye / M. R. di Nunzio, G. Perenlei, A. Douhal // *Int. J. Mol. Sci.* – 2019. – V. 20. – P. 1316 (19 pp).
42. Tang C. W. Organic Electroluminescent Diodes / C. W. Tang, S. A. Van Slyke // *Applied Physics Letters*. – 1987. – V. 51. – P. 913–915.
43. Bradley D. Electroluminescent Polymers: Materials, Physics and Device Engineering / D. Bradley // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1996. – V. 1. – P. 789–797.
44. Grell M. Polarized Luminescence from Oriented Molecular Materials / M. Grell, D. D. Bradley // *Advanced Materials*. – 1999. – V. 11. – P. 895–905.
45. Yin Y. Evolution of White Organic Light-Emitting Devices: from Academic Research to Lighting and Display Applications / Y. Yin, M. U. Ali, W. Xie [et al.] // *Mater. Chem. Front.* – 2019. – V. 3. – P. 970–1031.
46. Kapustianyk V. B. Effect of Dopants and Surface Morphology on the Absorption Edge of ZnO Films Doped with In, Al, and Ga /// V. B. Kapustianyk, B. I. Turko, V. P. Rudyk [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2015. – V. 82. – P. 153–156.
47. Turko B. Effect of Dopant Concentration and Crystalline Structure on the Absorption Edge in ZnO:Y Films / B. Turko, U. Mostovoy, M. Kovalenko [et al.] // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2021. – V. 22. – P. 31–37.

48. Karbovnyk I. Optical Properties of Composite Structure Based on ZnO Microneedles and Alq<sub>3</sub> Thin Film / I. Karbovnyk, B. Sadovyi, B. Turko [et al.] // *Optical and Quantum Electronics*. – 2021. – V. 53. – P. 647 (9 pp).
49. Kapustianyk V. LEDs Based on p-Type ZnO Nanowires Synthesized by Electrochemical Deposition Method / V. Kapustianyk, B. Turko, I. Luzinov [et al.] // *Phys. Status Solidi C*. – 2014. – V. 11. – P. 1501–1504.
50. Turko B. Electroluminescence from n-ZnO Microdisks/p-GaN Heterostructure / B. Turko, A. Nikolenko, B. Sadovyi [et al.] // *Optical and Quantum Electronics*. – 2019. – V. 51. – P. 135 (11 pp).
51. Cuba M. Synthesis and Optical Properties of ZnO Incorporated Tris-(8-Hydroxyquinoline)Aluminum / M. Cuba, U. Rathinavalli, K. Thangaraju, G. Muralidharan // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 153. – P. 188–193.
52. Cuba M. Enhanced Luminescence Properties of Hybrid Alq<sub>3</sub>/ZnO (Organic/Inorganic) Composite Films / M. Cuba, G. Muralidharan // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 156. – P. 1–7.
53. Dasi G. Improved Electron Injection in Spin Coated Alq<sub>3</sub> Incorporated ZnO Thin Film in the Device for Solution Processed OLEDs / G. Dasi, R. Ramarajan and K. Thangaraju // *Journal of Applied Physics. Conference Proceedings*. – 2018. – V. 1942. – P. 060015.
54. Sanchez-Valencia J. R. Growth Assisted by Glancing Angle Deposition: a New Technique to Fabricate Highly Porous Anisotropic Thin Films / J. R. Sanchez-Valencia, R. Longtin, M. D. Rossell, P. Gröning // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – V. 8. – P. 8686–8693.
55. Iechi H. Vertical Type Organic Light Emitting Transistor Using Thin-Film ZnO / H. Iechi, M. Sakai, M. Nakamura, K. Kudo // *Book of abstracts International conference on solid state devices and materials, 15–17 September, 2004*. – Tokyo, Japan. – P. 164–165.
56. Kan P. Electroluminescence Dependence on the Organic Thickness in ZnO Nano Rods/Alq<sub>3</sub> Heterostructure Devices / P. Kan, Y. Wang, S. Zhao [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2011. – V. 11. – P. 3470–3473.



57. Mori T. Electroluminescence of organic light emitting diodes with alternately deposited dye-doped aluminium quinoline and diamine derivative / T. Mori, K. Obata, T. Mizutani // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1999. – V. 32. – P. 1198–1203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/11/303>.
58. Kapustianyk V. LEDs based on p-type ZnO nanowires synthesized by electrochemical deposition method / V. Kapustianyk, B. Turko, I. Luzinov, V. Rudyk, V. Tsybul'skyi, S. Malynych, Yu. Rudyk, M. Savchak // *Phys. Status Solidi C*. – 2014. – V. 11. – P. 1501–1504. <https://doi.org/10.1002/pssc.201300671>.
59. Gohri V. White top-emitting organic light-emitting diodes employing a heterostructure of down-conversion layers / V. Gohri, S. Hofmann, S. Reineke [et al.] // *Org. Electron.* – 2011. – V. 12. – P. 2126–2130.
60. Ravi Kumar Kanaparthi, Satyen Saha, Manjeev Singh and Akhila M (July 16th 2020). Photophysical Properties of 4-(Dicyanomethylene)-2-Methyl-6-(4-Dimethylaminostyryl)-4H-Pyran (DCM) and Optical Sensing Applications [Online First], IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.93149. Available from: <https://www.intechopen.com/online-first/photophysical-properties-of-4-dicyanomethylene-2-methyl-6-4-dimethylaminostyryl-4-em-h-em-pyran-dcm->
61. Bazyl O. K. Features of the electronic structure and photophysical processes in asymmetric and symmetric (dicyanomethylene)-pyran dyes / O. K. Bazyl, V. A. Svetlichnyi // *Opt. Spectrosc.* – 2015. – V. 118. – P. 37–45.
62. Bruno A. Insights on Photophysical Properties of DCM Dye in PVK Host Matrix / A. Bruno, A. De Girolamo Del Mauro, G. Nenna [et al.] // *Polymer Composites*. – 2013. – V. 34. – P. 1500–1505.
63. Karbovnyk I. Formation of oriented luminescent organic thin films on modified polymer substrate / I. Karbovnyk, B. Sadovyi, B. Turko [et al.] // *Applied Nanoscience*. – 2019. – V. 10. – P. 2791–2796.
64. Kukhta A. V. Alignment of luminescent liquid crystalline molecules on modified PEDOT:PSS substrate / A. V. Kukhta, S. A. Maksimenko,

- K. M. Degtyarenko [et al.] // *Applied Nanoscience*. – 2020. – V. 10. – P. 5063–5068.
65. Vanjinathan M. Design, synthesis, photophysical, and electrochemical properties of DCM-based conjugated polymers for light-emitting devices / M. Vanjinathan, H.-C. Lin, A. S. Nasar // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2012. – V. 50. – P. 3806–3818.
66. Vembris A. Stimulated emission and optical properties of pyraniliden fragment containing compounds in PVK matrix / A. Vembris, E. Zarins, V. Kokars // *Optics & Laser Technology*. – 2017. – V. 95. – P. 74–80.
67. Yokoyama S. Amplified spontaneous emission and laser emission from a high optical-gain medium of dye-doped dendrimer / S. Yokoyama, T. Nakahama, S. Mashiko // *Journal of Luminescence*. – 2005. – V. 111. – P. 285–290.
68. Zhong G. Y. In situ photoluminescence investigation of doped Alq / G. Y. Zhong, J. He, S. T. Zhang [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 80. – P. 4846.
69. Punke M. Coupling of organic semiconductor amplified spontaneous emission into polymeric single-mode waveguides patterned by deep-UV irradiation / M. Punke, S. Mozer, M. Stroisch [et al.] // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2007. – V. 19. – P. 61–63.
70. Kaur A. Voltage tunable multicolor light emitting diodes based on a dye-doped polythiophene derivative / A. Kaur, M. J. Cazeca, S. K. Sengupta [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2002. – V. 126. – P. 283–288.