

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Domantas Berenis

IZOFTALONITRILO TADF SPINDUOLIŲ FOTOFIZIKINĖS SAVYBĖS BEI TAIKYMAS
MĖLYNUOSE OLED PRIETAISUOSE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas
Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas

Domantas Berenis

Leista ginti

2020-05-29

Darbo vadovas

dr. Karolis Kazlauskas

Instituto atstovas

prof. Vincas Tamošiūnas

Vilnius 2020

Turinys

Įvadas.....	4
1. Teorinis įvadas.....	6
1.1. Sužadavimo ir relaksacijos procesai organiniuose puslaidininkuose	6
1.2. Sužadavimo konversijos svarba ir įgalinimo būdai	8
1.3. Šiluma aktyvuota uždelstoji fluorescencija.....	11
1.4. Sluoksnių formavimas liejimo ant besisukančio padėklo būdu	15
2. OLED sandara ir veikimo principai.....	17
2.1. OLED struktūra	17
2.2. OLED veikimo principai	20
2.3. OLED charakterizuojantys dydžiai	22
3. Tyrimo metodai	27
3.1. Sluoksnių formavimas liejant ant besisukančio padėklo.....	27
3.2. Sluoksnių storio ir topografijos matavimas.....	28
3.3. Bandinių fotofizikinių savybių tyrimas.....	29
3.4. PL laikinių charakteristikų matavimas	31
3.5. OLED prototipų formavimas.....	32
3.6. OLED charakterizavimas	34
3.7. Šviesos ištrūkų modeliavimas.....	35
4. Darbe naudojami junginiai	36
5. Bandinių su DCzIPN ir DCzIPNMe spinduoliais PL savybės.....	39
5.1. PL savybės tolueno tirpaluose.....	39
5.2. PL savybės plonuose sluoksniuose	42
6. Liejimo būdu suformuotų OLED charakterizavimo rezultatai ir jų aptarimas.....	49
6.1. Suformuotų sluoksnių analizė	49
6.2. Pirmosios OLED serijos charakteristikos.....	51
6.3. Antrosios OLED serijos charakteristikos	54
6.4. Trečiosios OLED serijos charakteristikos.....	56

6.5. Šviesos ištrūkos iš OLED modeliavimo rezultatai.....	59
6.6. Rezultatų apibendrinimas	61
Išvados	62
Literatūros sąrašas	63
Santrauka	71
Summary.....	72

Ivadas

Organiniai šviestukai (angl. k. *organic light-emitting diode*, OLED) pasižymi dideliu šviesiniu našumu [1], lankstumu [2,3], pritaikymu didelio ploto apšvietimo prietaisams [4] bei palyginamai lengvu spinduolių spalvos derinimu [5]. Todėl OLED yra labai patraukli technologija komerciniams prietaisų vaizduokliams ir apšvietimui.

Dėl sukinių statistikos, 75% tipiniame fluorescentiniame OLED suformuotų eksitonų yra tripletiniai. Tokie sužadainimai nedalyvauja elektroluinescencijoje, kadangi $T_1 \rightarrow S_0$ procesą draudžia kvantinės mechanikos dėsniai [6]. Dabar pramonėje naudojami fosforescentiniai OLED, kurie įgalina tripletinių eksitonų spindulinę relaksaciją [7], tačiau savyje turi sunkiųjų metalų, tokių kaip iridis ar platina. Sunkieji metalai ne tik didina prietaisų kainą, kelia toksiškumo problemas, riboja molekulių dizaino galimybes [8], bet ir neleidžia realizuoti stabilių mėlynų OLED dėl santykinai silpnų ryšių tarp metalo ir ligandų [9]. Todėl vis daugiau populiarumo mokslinėje bendruomenėje ir rinkoje susilaukia naujos kartos organiniai junginiai, pasižymintys šiluma aktyvuota uždelstą fluorescencija (angl. k. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) [10]. Tipiniai TADF spinduoliai yra sudaryti iš sujungtų elektronų donorinių ir akceptorinių molekulinų fragmentų, pasižymintį erdviškai atskirtomis aukščiausios užpildytos (HOMO) ir žemiausios neužpildytos (LUMO) molekulinų orbitalių [8]. Tokioms molekulėms būdingas mažas energijos tarpas tarp singuletinio bei tripletinio lygmens, todėl šiluminės energijos iš aplinkos pagalba jos gali nespindulinius tripletinius eksitonus konvertuoti į spindulinius singuletinius ir tokiu būdu realizuoti 100% vidinį kvantinį našumą [11]. Platesnis TADF spinduolių panaudojimas leistų atpiginti OLED vaizduoklių kainą, bei palengvintų jų perdirbimą.

OLED gamybai dažniausiai yra naudojamas šiluminio garinimo vakuume būdas, kuris leidžia tiksliai kontroliuoti sluoksnių storius ir sandūras, pasiekti didžiausią prietaiso efektyvumą bei jo charakteristikų atsikartojamumą [7]. Tačiau taikant šį būdą, apie 80% garinamų organinių medžiagų nusėda ant garinimo įrangos sienų ir yra nepanaudojamos [12]. Patraukli alternatyva garinimui yra OLED formavimas naudojant liejimo iš tirpalo technologiją, kuri ne tik leidžia sutaupyti medžiagų, bet ir yra paprastesnė, pigesnė bei lengviau pritaikoma didesnio masto prietaisų gamyboje [12]. Vis dėlto, liejimo būdu suformuoti prietaisai labai retai pasiekia garinimo būdu pagamintų OLED aukštą našumą bei pasižymi spartesniu našumo nuokryčiu didinant sužadainimo intensyvumą [13]. Todėl siekiant pagerinti tokių prietaisų charakteristikas, yra svarbu tyrinėti OLED spinduolių medžiagas bei liejimo būdu suformuotų OLED struktūrą.

Šiame darbe yra atliktas dviejų TADF spinduolių turinčių akceptorinių izoftalonitrilo fragmentą fotoluminescencinių (angl. k. *photoluminescence*, PL) savybių tyrimas, OLED gamyba ir optimizavimas. Tiriama spinduoliai – 2015 metais pademonstruota TADF molekulė sudaryta iš dviejų donorinių karbazolų (DCz) bei akceptorinio izoftalonitrilo (IPN) fragmentų – DCzIPN [14] ir analogiškos struktūros metilo (Me) grupėmis modifikuota molekulė – DCzIPNMe. Literatūroje parodyta, jog DCzIPN molekulė pasižymi gana našia PL mėlynoje spektro dalyje [14]. Prijungus prie DCzIPN molekulės metilo grupes, tikimasi padidinti atstumą tarp molekulės donorinių ir akceptorinių fragmentų ir tuo pačiu sumažinti HOMO ir LUMO sanklotą, tokiu būdu naujoje DCzIPNMe molekulėje sustiprinant TADF savybes. Taip pat darbe pagaminti TADF OLED prototipai panaudojant liejimo iš tirpalo technologiją bei atliktas šių OLED struktūros optimizavimas siekiant realizuoti kuo didesnę prietaiso išorinę kvantinę našumą.

Darbo tikslas – kiekybiškai įvertinti metilo grupių įtaką izoftalonitrilo TADF spinduolių PL savybėms ir liejimo būdu pagaminti bei optimizuoti mėlynų OLED prototipus su nagrinėjamais spinduoliais emisiniame sluoksnyje.

Darbo tikslui pasiekti išsikelti uždaviniai:

1. Išnagrinėti TADF procesą atliekant literatūros analizę.
2. Atlikti izoftalonitrilo TADF spinduolių (DCzIPN ir DCzIPNMe) PL savybių tyrimą.
3. Liejimo būdu suformuoti mėlynų OLED prototipus su DCzIPN ir DCzIPNMe spinduoliais.
4. Charakterizuoti pagamintus šviestukus ir optimizuoti jų struktūrą.

1. Teorinis įvadas

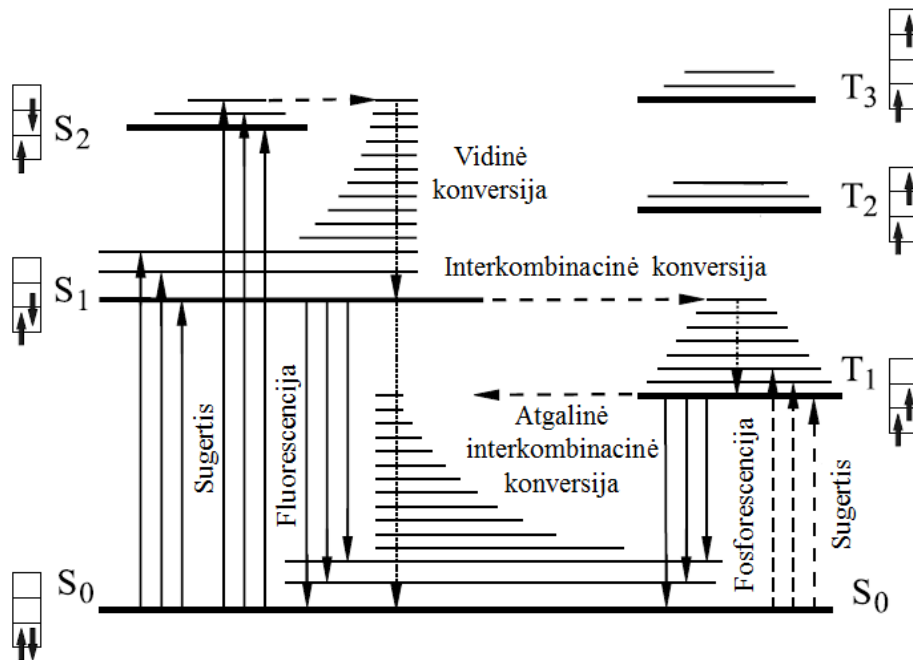
Šio skyriaus pradžioje yra trumpai aprašomi galimi optiniai šuoliai organiniuose puslaidininkuose, antrajame ir trečiajame skyreliuose pateikiami optinių sužadinių konversijos procesai, kurie leidžia padidinti organinių šviestukų našumą, ketvirtajame skyrelyje pateikiamas teorinis modelis apibūdinantis plonų sluoksnių formavimą liejant ant besisukančio padėklo.

1.1 Sužadinimo ir relaksacijos procesai organiniuose puslaidininkuose

Sužadinus organinę molekulę elektronas atsiduria aukštesniame energijos lygmenyje ir su pagrindiniame lygmenyje likusia skylė sudaro eksitoną. Dėl organinėms medžiagoms būdingos mažos dielektrinės skvarbos [15], Kulono sąveika tarp minėtų krūvininkų yra gana stipri, todėl šie krūvininkai formuoja mažo spindulio, didelės energijos Frenkelio eksitonus. Šie eksitonai gali būti lokalizuoti ant vienos molekulės, o jų energija siekti 1 eV [16]. Esant palankiomis sąlygomis gali būti suformuoti krūvio pernašos (angl. k. *charge transfer*, CT) eksitonai, pasiskirstę ant kelių molekulių, arba ant kelių vienos donor-akceptorinės molekulės fragmentų [16]. Šie eksitonai yra aktualūs vėliau aptariamame uždelstosios fluorescencijos procese.

Vykstant optiniam sužadimui organinėje molekulėje, elektronas perkeliamas iš pagrindinio į aukštesnį energijos lygmenį. Kadangi optinis sužadinimas yra gana staigus procesas (femtosekundžių eilės), iš pagrindinio singuletinio lygmens S_0 pakeltas elektronas nespėja pakeisti sukinių ir peršoka į S_1 arba aukštesnius (S_n) lygmenis. Po to vyksta įvairūs relaksacijos ar konversijos procesai, kurie schematiškai pavaizduoti Jablonskio diagramoje (1 pav.).

Be elektroninių lygmenų, kurie diagramoje pavaizduoti storomis horizontaliomis linijomis, egzistuoja ir virpesiniai atomų bei molekulių lygmenys (plonos horizontalios linijos). Per šiuos lygmenis gali vykti nespindulinė sužadimo relaksacija, dar vadinama **vidine konversija** (angl. k. *internal conversion*, IC). Tokio vyksmo metu perteklinė energijos dalis perduodama atomų svyravimams ir virsta šiluma [17]. Kiekvieną optinį šuolį ir konversijos procesą apibūdina jų sparta, kuri įprastai žymima k raide. Vidinės konversijos sparta k_{nr}^S stipriai priklauso nuo temperatūros, molekulės struktūros ir draustinių energijų tarpo [6].



1 pav. Molekulės energijos lygmenys bei sužadavimo ir relaksacijos procesai Jablonskio diagramoje.

Adaptuota pagal [17].

Optinio sužadavimo metu dėl tam tikro trikdžio sužadinimas gali pereiti iš singuletinės būsenos į tripletinę ($S_n \rightarrow T_n$) **interkombinacinės konversijos** (angl. k. *intersystem crossing*, ISC) būdu (sparta k_{ISC}). Šis vyksmas yra gerokai mažiau tikėtinas nei vidinė konversija (o sparta daug mažesnė), tačiau esant palankiam lygmenų išsidėstymui, tam tikrose molekulėse šis vyksmas gali vyrauti [18]. Įvykus ISC, toliau vyksta vidinė konversija į T_1 lygmenį. Be to, esant palankioms sąlygoms yra galimybė įvykti **atgalinei interkombinacinei konversijai** (angl. k. *reverse intersystem crossing*, RISC) (sparta k_{RISC}) iš tripletinės į singuletinę ($T_n \rightarrow S_n$) būseną. Tai aktualu TADF procese.

Su nespinduline relaksacija konkuruoja spindulinė. Tokia relaksacija gali vykti iš singuletinio ir tripletinio lygmenų. Spindulinių relaksacijų spartas galima įvertinti atsižvelgiant į *auksinę Fermi taisyklę*. Pagal ją šuolio sparta k_{if} iš tam tikros pradinės (i) būsenos į galutinę (f) išreiškiama tokia lygtimi [6]:

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |\langle \Psi_{el,f} | e\hat{r} | \Psi_{el,i} \rangle|^2 |\langle \Psi_{vib,f} | \Psi_{vib,i} \rangle|^2 |\langle \Psi_{s,f} | \Psi_{s,i} \rangle|^2, \quad (1)$$

čia ρ – galutinių būsenų tankis, \hbar – redukuota Planko konstanta, $e\hat{r}$ – dipolinio momento operatorius, $\Psi_{el,f}$, $\Psi_{vib,f}$, $\Psi_{s,f}$ ir $\Psi_{el,i}$, $\Psi_{vib,i}$, $\Psi_{s,i}$ – atitinkamai galutinės ir pradinės būsenų elektroninės, virpesinės ir sukulinės banginės funkcijos. Taigi nagrinėjant optinius šuolius reikia atsižvelgti į minėtų banginių funkcijų sanklotas.

Spindulinė relaksacija iš sužadinto singuletinio lygmens vadinama **fluorescencija** (angl. k. *fluorescence*, FL), toks vyksmas gali įvykti per kelias nanosekundes, o jo sparta k_r^S (taip pat dar žymima k_f) yra $10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ eilės [17]. Spindulinis šuolis iš sužadinto tripletinio lygmens ($T_1 \rightarrow S_0$) vadinamas **fosforescencija** (angl. k. *phosphorescence*, Ph). Tokia spindulinė relaksacija įvyksta tik tada, kai jos metu persikloja elektronų banginės funkcijos, sutampa branduolių pozicijos ir pasikeičia elektrono sukinio projekcija. Kitu atveju, tokios relaksacijos sparta yra lygi 0. Todėl įprastose organinėse molekulėse fosforescencijos sparta k_r^T yra labai lėta ir siekia $10^{-1} - 10^3 \text{ s}^{-1}$ [17], o intensyvumas yra santykinai mažas [18]. RISC proceso metu sugeneruotų singuletinių eksitonų spindulinė relaksacija vadinama **uždelstąja fluorescencija** (angl. k. *delayed fluorescence*, DF), tokio proceso sparta – k_{DF} . DF procesas detaliau aptariamas 1.3 skyrelyje. Verta paminėti, jog dažniausiai spinduliuotė kuriama eksitonams relaksuojant iš pirmųjų sužadintų energijos lygmenų, kadangi iš aukštesnių lygmenų vyksta sparti vidinė konversija į žemesnius sužadintus lygmenis [6].

Optinių šuolių ir konversijos procesų spartos nulemia organinės molekulės vidinį kvantinį našumą ϕ_{PL} , dar vadinamą fotoluminescencijos (angl. k. *photoluminescence*, PL) kvantiniu našumu. Įprastai šis dydis priklauso nuo singuletinių sužadinių spindulinių ir nespindulinių kanalų [6]:

$$\phi_{PL} = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}}. \quad (2)$$

Dėl sužadinimo termalizacijos vidinės konversijos būdu, fluorescencijos ir fosforescencijos metu išspinduliuotų fotonų energija yra mažesnė arba lygi sugertų fotonų energijai. Todėl molekulės fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai yra pasislinkę į ilgesnių elektromagnetinės spinduliuotės bangų pusę nuo sugerties spektro. Šis poslinkis vadinamas Stokso poslinkiu [19].

1.2 Sužadinimo konversijos svarba ir įgalinimo būdai

Eksitonų sukinio vertę nulemia dviejų fermionų – elektrono ir skylės – sukinių kombinacija. Kadangi elektronas ir skylė turi po 2 galimas sukinių projekcijas, eksitono banginė funkcija gali būti suformuota 4 skirtingais būdais. Pagal Dirako notaciją elektronų (ir skylių) sukinių projekcijos žymimos rodyklėmis į viršų arba į apačią, o eksitonų banginės funkcijos tokiu būdu gali būti užrašytos taip [20]:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle),$$

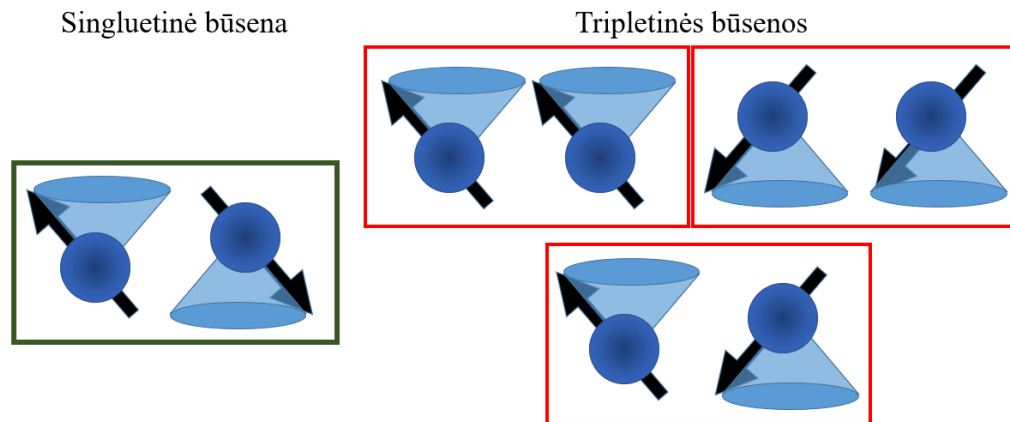
$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle),$$

(3)

$$\Psi_3 = |\uparrow\uparrow\rangle,$$

$$\Psi_4 = |\downarrow\downarrow\rangle.$$

Pirmoji banginė funkcija (Ψ_1) aprašo būseną, kurios judesio kiekio momento projekcija z kryptimi yra lygi nuliui, tai yra singuletinio eksitono būseną. Visos kitos kombinacijos (Ψ_2, Ψ_3, Ψ_4) turi nenulinę judesio kiekio momento projekciją z kryptimi ir aprašo tripletinius eksitonus. Tokios kombinacijos vizualiai pateiktos 2 paveikslėlyje. Esant elektriniam sužadimui visų minėtų kombinacijų susidarymo tikimybė yra vienoda [21], todėl organiniuose puslaidininkiuose tripletinių eksitonų susidaro tris kartus daugiau nei singuletinių.



2 pav. Singuletinių ir tripletinių eksitonų būsenų konfigūracijos. Adaptuota pagal [20].

Galimybė panaudoti tik singuletinius sužadimus šviesos generavimui lėmė mažus įprastų fluorescentinių (dar vadinamų pirmosios kartos) OLED prietaisų išorinius kvantinius našumus (angl. k. *external quantum efficiency*, EQE), kurių vertė siekė 5 % [8]. Siekiant realizuoti didesnio našumo OLED, imtasi tobulinti organinių molekulių struktūrą ir suaktyvinti sužadimų konversijos mechanizmus jose.

Iprastai kvantinėje mechanikoje dėl sukinio uždrausti ISC ir RISC procesai tampa galimi atsižvelgus į trikdžių teoriją. Pagal pirmos eilės artinį, sukinio konversiją tarp tripletinių ir singuletinių būsenų įgalinantis maišymo koeficientas λ yra proporcingas sukinio-orbitos operatoriui H_{SO} ir singuletinio ir tripletinio lygmenų energijų tarpui ΔE_{ST} [8]:

$$\lambda \sim \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{SO} | \Psi \rangle}{E_S - E_T} = \frac{H_{SO}}{\Delta E_{ST}}, \quad (4)$$

čia Ψ – eksitono banginė funkcija.

Antrosios kartos arba dar vadinamuose fosforescentiniuose OLED sužadintų tripletinės ir singuletinės būsenų maišymasis suaktyvinamas į OLED spinduolio molekulę įterpus sunkųjį metalą [22]. Toks mechanizmas pirmą kartą praktiškai pademonstruotas 1998 metais [23]. Sunkiojo metalo (dažniausiai iridžio arba platinos atomo [7]) branduolys kuria pakankamai stiprų magnetinį lauką, kuris įgalina efektyvią sukinio orbitos sąveiką. Dėl šios priežasties panaikinamas spindulinės tripletinių eksitonų relaksacijos draudimas ir prietaise gali būti realizuotas maksimalus vidinis bei 20 % viršijantis išorinis kvantinis našumas. Tačiau sunkiųjų metalų panaudojimas stipriai padidina medžiagų kainą, be to, šios medžiagos gali būti toksiškos [9], o santykinai silpni molekulinės ryšiai tarp metalo ir ligandų neleidžia realizuoti stabilių mėlynų OLED [24].

Kitas mechanizmas leidžiantis pasiekti didesnę nei 5 % EQE – tripletinių eksitonų anihiliacija (angl. k. *triplet-triplet annihilation*, TTA) [22]. Šio proceso metu du tripletiniai eksitonai susiduria vienas su kitu ir peršoka į aukštesnę energijos lygmenį, kuris yra pradinių eksitonų energijos suma ($T_n = 2T_1$). Esant tinkamai energijos lygmenų išsidėstymo konfiguracijai, kai ties $2T_1$ energijos verte egzistuoja singuletinio eksitono energijos lygmuo, gali vykti atgalinė interkombinacinė konversija. Tokiu būdu du nespinduliniai tripletiniai eksitonai konvertuojami į vieną spindulinį singuletinį. TTA proceso tikimybė didėja esant kuo didesniai tripletinių sužadintųjų skaičiui [25]. Maksimali prietaiso našumo vertė, kurią galima pasiekti pilnai išnaudojant šį mechanizmą siekia maždaug 13 % [26]. Dėl pakankamai sudėtingo mechanizmo ir didelio kiekio galimų nespindulinės relaksacijos būdų, TTA išnaudojantys prietaisai dažniausiai nepasiekia maksimalaus galimo našumo, o rinkoje naudojami kurti tik mėlynai šviesai [7,9].

Minėti mechanizmai turi savų trūkumų (naudojamos toksiškos ir brangios medžiagos arba nepasiekiamas galimas maksimalus našumas), todėl vis didesnis dėmesys skiriamas kitą sužadintųjų konversiją sustiprinantį mechanizmą išnaudojantiems prietaisams – šiluma aktyvuota uždelstą fluorescencija pasižymintiems OLED, kurie bus aptarti kitame skyrelyje.

1.3 Šiluma aktyvuota uždelstoji fluorescencija

Molekulės pasižyminčios šiluma aktyvuota uždelstą fluorescencija (angl. k. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) neturi sunkiųjų atomų, todėl tripletinių ir singuletinių būsenų maišymo koeficiento λ didinimas (pagal 4 formulę) vyksta mažinant ΔE_{ST} .

Pirmieji šiluma aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos (angl. k. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) eksperimentiniai tyrimai pademonstruoti 1929 metais [27], tačiau tik šiuolaikiniai profesoriaus Ch. Adachi grupės darbai įrodė, jog šį mechanizmą galima naudoti našių OLED kūrimo [10]. Dabar jau yra pademonstruota didelis kiekis organinių molekulių pasižyminčių TADF mechanizmu bei prietaisų, kurių EQE viršija 30% [8]. Tačiau vis dar kyla problemų su mėlynų TADF OLED stabilumu bei spalvų grynumu [28]. Toliau trumpai aptariama TADF mechanizmo teorija ir pateikiami pagrindiniai mechanizmą aprašantys dydžiai.

Organinėse molekulėse sužadinti krūvininkai peršoka iš aukščiausios užpildytos molekulinės orbitalės (angl. k. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) į žemiausią neužpildytą molekulinę orbitalę (angl. k. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). HOMO ir LUMO yra neorganinių puslaidininkių valentinės ir laidumo juostų atitikmenys. Šios orbitalės yra erdviškai pasiskirsčiusios ant molekulės paviršiaus ir nuo šio pasiskirstymo priklauso sužadintų molekulės būsenų energijos lygmenų padėtys. Tiksliau, žemiausių singuletinės ir tripletinės būsenų energijos lygmenys bei energijų tarpas tarp jų ΔE_{ST} gali būti apskaičiuoti tokiu būdu [9]:

$$\begin{aligned} S_1 &= E_{orb} + K + J, \\ T_1 &= E_{orb} + K - J, \\ \Delta E_{ST} &= S_1 - T_1 = 2J, \end{aligned} \tag{5}$$

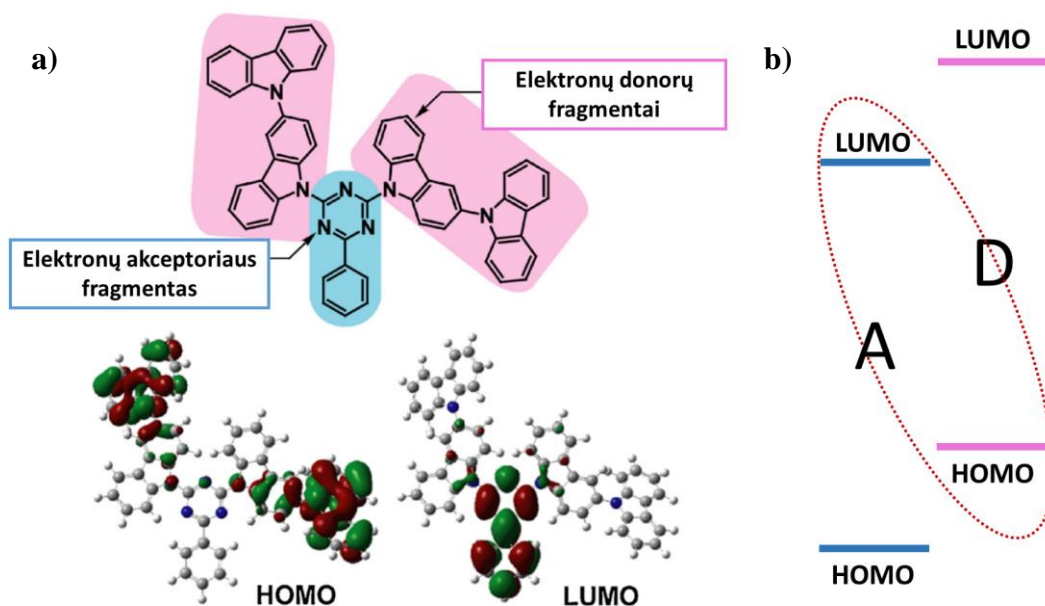
čia E_{orb} – vienelektronės orbitalės energija esant fiksuotai molekulės branduolių padėčiai (remiantis Hatree–Fock metodu bei Born–Oppenheimer aproksimacija), K – Kuloninės elektronų sąveikos narys, J – narys atsirandantis dėl Pauli draudimo principo [9]. Tripletinio eksitono energija dažniausiai yra mažesnė už singuletinio eksitono energiją. Dėl šios priežasties RISC iš T_1 į S_1 gali vykti tik eksitonui įgavus papildomos energijos iš aplinkos. Taip pat ISC sparta yra didesnė už RISC. Siekiant padidinti RISC, reikia mažinti sąveikos tarp HOMO ir LUMO esančių nesuporuotų elektronų sąveikos energiją J ir tuo pačiu ΔE_{ST} . Tokiu būdu galima pasiekti pakankamai mažą energijų tarpą, jog RISC aktyvacijai

pakaktų šiluminės energijos kambario temperatūroje [10]. Tada tokioje medžiagoje galima stebėti uždelstą fluorescenciją. J narys išreiškiamas tokia formule [9]:

$$J = \int \int \Psi_{\text{HOMO}}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{\text{LUMO}}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \Psi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r}_2) \Psi_{\text{LUMO}}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (6)$$

čia e – elementarusis krūvis, \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 – vektoriai aprašantys elektronų padėtis, Ψ_{HOMO} ir Ψ_{LUMO} – banginės funkcijos atitinkamai proporcingos HOMO ir LUMO erdviniam pasiskirstymui.

Iš 6 lygties matyti, jog J priklauso nuo HOMO ir LUMO orbitalių sanklotos, todėl ΔE_{ST} galima mažinti atskiriant šias orbitales erdvėje. Tai pasiekama konstruojant organines molekules iš kovalentiškai sujungtų elektronų donorų ir akceptorių fragmentų, pavyzdžiui, kaip pateikiama 3 paveikslėlyje [28]. Akceptoriniai fragmentai pasižymi didesnėmis elektronų giminingumo (~LUMO) ir jonizacinės energijos (~HOMO) vertėmis, juos lyginant su elektronų donorais (3 pav. b). Todėl vienoje molekulėje sujungus tokius fragmentus, HOMO orbitalė erdviškai pasiskirsto ant donorinio, o LUMO – ant akceptorinio fragmento (3 pav. a). Tokiu būdu suformuotos molekulės draustinių energijų tarpas atitinka akceptoriaus LUMO ir donoro HOMO energijų skirtumą (3 pav. b).



3 pav. a) TADF molekulės cheminė struktūra (viršuje) ir sumodeliuotos molekulinės orbitalės (apačioje) (adaptuota pagal [29]), b) elektronų donorinio (D) bei akceptorinio (A) fragmentų HOMO ir LUMO energijos (adaptuota pagal [30]).

Erdvinis atskyrimas pasiekiamas sujungiant donorinius ir akceptorinius fragmentus per tam tikrą jungtį, pavyzdžiui, benzeno žiedą [28] arba sudarius kampą tarp kovalentiškai sujungtų funkcinių grupių [29]. Tokioje sužadintoje molekulėje įvyksta krūvininkų atskyrimas erdvėje, susiformuoja CT eksitonai [8]. Šios molekulės pasižymi palyginamai didelėmis dipolinio momento vertėmis, dėl kurio vyksta stiprūs solvatacijos procesai su aplinkinėmis molekulėmis ir sužadainimai yra lokalizuojami [16], tokiu būdu sumažinama CT būsenos energija.

Kadangi RISC procesas yra aktyvacinis, tokio proceso sparta eksponentiškai priklauso nuo ΔE_{ST} [22]:

$$k_{RISC} \sim \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right), \quad (7)$$

čia k_B – Bolcmano konstanta, T – temperatūra. Todėl svarbu, kad ΔE_{ST} būtų kuo mažesnis. Tačiau mažinant orbitalių persiklojimą, mažėja oscilatoriaus stipris (kuriam proporcingi sugerties ir emisijos intensyvumai [6]) ir singuletinių eksitonų spindulinės relaksacijos sparta k_r^S , dėl ko gali padidėti nespinduliniu būdu relaksavusių sužadainimų [10]. Todėl šiuos veiksnius reikia subalansuoti optimizuojant molekulės struktūrą.

TADF molekulės pasižymi dvejomis fluorescencijos komponentėmis – įprasta spontanine fluorescencija (dar vadinama pirmine fluorescencija (angl. k. *prompt fluorescence*, PF) ir jau minėta uždelstą fluorescencija (DF). Tokių komponentių suminis našumas [9]:

$$\phi_F = \phi_{PF} + \phi_{DF} = \sum_{i=0}^n \phi_{PF} (\phi_{ISC} \phi_{RISC})^i = \frac{\phi_{PF}}{1 - \phi_{ISC} \phi_{RISC}}, \quad (8)$$

čia ϕ_{PF} , ϕ_{DF} , ϕ_{ISC} , ϕ_{RISC} – atitinkamai PF, DF, ISC ir RISC našumai. 8 formulėje įskaitoma, jog eksitonų konversija gali būti cikliška ir kartotis n kartų, todėl yra pasinaudojama begalinės mažėjančios geometrinės progresijos išraiška. Siekiant našaus TADF proceso, ISC ir RISC našumai turi būti dideli. Didelio RISC našumo sąlyga [9]:

$$\phi_{RISC} = \frac{k_{RISC}}{k_r^T + k_{nr}^T + k_{RISC}} \approx 1. \quad (9)$$

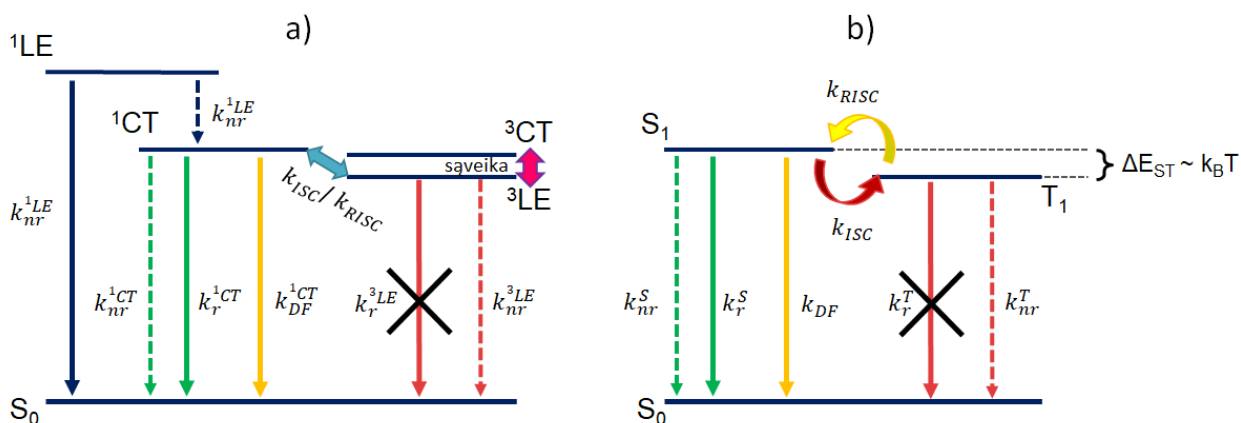
Tokia sąlyga dažniausiai pasiekiamą standžiose molekulėse, kur yra nuslopinama nespindulinė tripletinių eksitonų relaksacija [31], o ΔE_{ST} vertė yra mažesnė arba lygi 0,1 eV [9]. RISC našumas artėja link 100 %, uždelstosios ir pirminės fluorescencijų našumų santykiui (ϕ_{DF}/ϕ_{PF}) viršijant 4. Tada

supaprastėja TADF proceso analizė ir ISC našumą galima pakankamai tiksliai apskaičiuoti pasinaudojus tokia formule [32]:

$$\phi_{ISC} = \frac{\phi_{DF}/\phi_{PF}}{1 + \phi_{DF}/\phi_{PF}} = \frac{\phi_{DF}}{\phi_{PF} + \phi_{DF}}. \quad (2)$$

Šiuos našumus ir spartas nesunku apskaičiuoti eksperimentiškai atlikus laikinių spinduliuotės charakteristikų bei PL kvantinio našumo matavimus.

Taip pat verta paminėti, jog šiame skyrelyje pateiktas supaprastintas TADF modelis, kurio pakanka praktiniams taikymams. Siekiant detaliau aptarti TADF procesą reikia įskaityti, jog yra galimybė susiformuoti lokaliai sužadintiems (vienos molekulės dalies – akceptoriaus arba donoro fragmento) Frenkelio eksitonams arba po visą molekulę pasiskirsčiusiems CT eksitonams. Dažniausiai lokaliai sužadinto (angl. k. *locally excited*, LE) singuletinio eksitono energija 1LE yra santykinai didesnė už singuletinio eksitono CT būsenos (1CT), todėl šis sužadinimas relaksuoja į singuletinio eksitono CT lygmenį (1CT), tripletinio eksitono LE lygmenį (3LE), arba pagrindinį lygmenį (S_0). O TADF procesui paaiškinti yra nagrinėjama trijų lygmenų sistema sudaryta iš 1CT , 3CT ir 3LE būsenų. Paprastame modelyje, pateiktame aukščiau, trijų lygmenų sistema yra pakeista dviejų lygmenų sistema su efektyviu ΔE_{ST} barjeru (4 pav.).



4 pav. a) Optinių šuolių ir sužadinimų konversijų spartos TADF molekulių atsižvelgiant į LE ir CT eksitonų būsenas (adaptuota pagal [33]), b) atitinkamos spartos supaprastintame TADF modelyje (adaptuota pagal [32]).

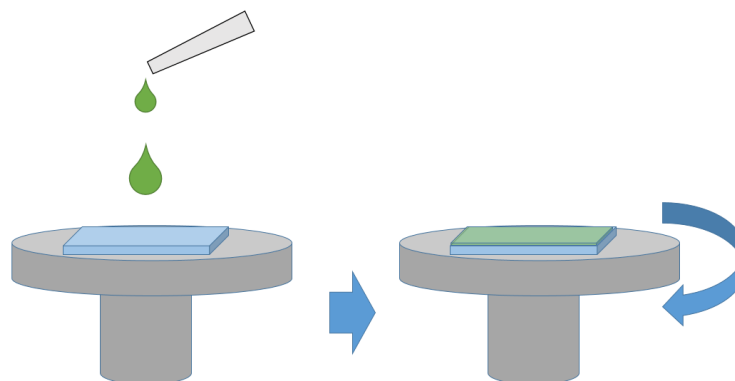
Profesoriaus A. Monkman grupės darbuose buvo pastebėta, jog grynos 1CT ir 3CT būsenos sąveikauti negali, kadangi tai prieštarauja El-Sayed taisyklei [34] bei nustatyta, kad singuletinių ir tripletinių būsenų maišymasis vyksta per tarpinio 3LE lygmens vibroninį sąryšį (angl. k. *vibronic*

coupling) su ^3CT lygmeniu [9]. Taip pat prof. C. Adachi grupės darbe yra nustatyta, jog keičiant molekulės struktūrą galima valdyti specifinių CT ir LE lygmenų padėtis taip keičiant TADF savybes [35]. O tam tikrais atvejais, esant labai mažam energijų tarpui vyksta stipri lygmenų sąveika (angl. k. *hyperfine coupling*), kuri leidžia nepaisyti El-Sayed taisyklės [36].

Taigi, kuriant našią TADF molekulę pasižyminčią mėlyna spinduliuote reikia atsižvelgti į kelis reikalavimus: mažo ΔE_{ST} užtikrinimą siekiant realizuoti spartų RISC ir tuo pačiu pakankamai sparčios singuletinių eksitonų spindulinės relaksacijos spartos išlaikymą, be to, siektina turėti sąlyginai aukštą energijos būseną, iš kurios vyksta spinduliuotė. Pasiiekti paskutinį reikalavimą yra gana sudėtinga, kadangi TADF molekulėje spinduliuotė kuriama iš ^1CT krūvio pernašos lygmens [9]. Kaip jau minėta anksčiau formuojant CT būseną, spinduliuotės spektras slenkasi į mažesnių energijų pusę ir išplatėja. Todėl sukurti našų mėlyną TADF OLED, pasižymintį dideliu spalvos sodrumu yra didelis iššūkis.

1.4 Sluoksnių formavimas liejimo ant besisukančio padėklo būdu

Plonų sluoksnių formavimas liejant ant besisukančio padėklo nėra taikomas masinėje produktų gamyboje, tačiau tai yra labai patogus metodas leidžiantis atlikti korektiškus tyrimus laboratorijoje [37]. Šis metodas leidžia suformuoti tolygius organinius sluoksnius ir nereikalauja aukštų temperatūrų bei žemų slėgių sąlygų. Todėl jis tarnauja kaip pirmas žingsnis naujų organinių medžiagų pritaikymo pigioje didelio masto gamyboje spausdinimo ar užnešimo nuo ritinio ant ritinio (angl. k. *roll to roll*) būdu. Šiame skyrelyje nagrinėjamas teorinis modelis aprašantis susidariusio sluoksnio storį ir nuo ko jis priklauso.



5 pav. Sluoksnių formavimo metodas liejant ant besisukančio padėklo.

Liejimo ant besisukančio padėklo metodas schematiškai pavaizduotas 5 paveikslėlyje. Metodą galima išskirti į du etapus – 1) padėklo padengimą tirpalu jį veikiant išcentrine jėga bei 2) tirpiklio garavimą ir amorfinio sluoksnio susidarymą. Tokius procesus galima aprašyti pasitelkus plonėjančio Niutoninio skysčio ant besisukančio disko lygtį išvestą iš Navier – Stokes lygties nespūdiems skysčiams ir srovės tolydumo lygties [38]. Pagal ją sluoksnio storio h kitimas laike aprašomas tokia formule:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho\omega^2 h^3}{3\eta_0}, \quad (11)$$

čia ρ – tirpalo tankis, η_0 – tirpalo klampa, ω – disko kampinis sukimosi greitis. Taip pat reikia atsižvelgti į tirpalo garavimo spartą E [38]. Ji priklauso nuo pradinės χ_{10} ir galutinės $\chi_{1\infty}$ tirpiklio masės dalių (laikoma jog $\chi_{1\infty} = 0$) bei masės pernašos koeficiento k :

$$E = k(\chi_{10} - \chi_{1\infty}). \quad (12)$$

Masės pernašos koeficientas priklauso nuo daug tirpiklio parametrų ir yra išreiškiamas taip:

$$k = \left(\frac{cD_g}{\sqrt{v_g\rho}} \right) \left(\frac{p_1 M_1}{RT} \right) \sqrt{\omega}, \quad (13)$$

čia c – konstanta priklausanti nuo Schmidt skaičiaus apibūdinančio tirpiklio garų fazę, D_g – tirpiklio difuzijos koeficientas garų fazėje, v_g – kinematinė garų klampa, p_1 , M_1 , T – tirpiklio sočiųjų garų slėgis, molinė masė, temperatūra, R – idealiųjų dujų konstanta. Iš šių formulių apskaičiuojamas po pirmojo etapo susiformavęs drėgno sluoksnio storis ir galutinis sluoksnio storis h_f nugaravus tirpikliui:

$$h_f = (1 - \chi_{10}) \left[\frac{3\eta_0 c D_g p_1 M_1}{2\rho \sqrt{v_g \rho} R T} \chi_{10} \right]^{1/3} \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (14)$$

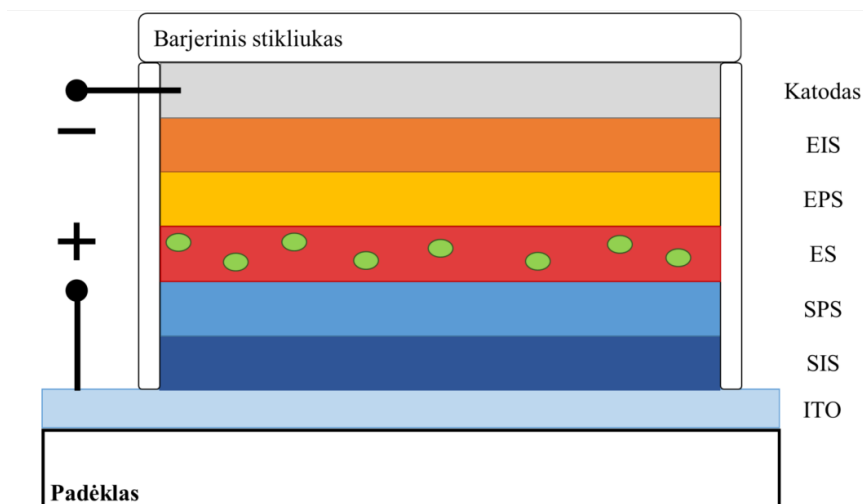
Taigi, formuojant sluoksnį šiuo metodu, galutinis storis priklauso nuo padėklo sukimo greičio šaknies (paskutinis 14 lygties narys dešinėje) bei yra proporcingas tirpalo koncentracijai apytiksliai pirmuoju laipsniu (pirmasis 14 lygties narys įprastuose skliaustuose). Teoriškai vertinant suformuoto sluoksnio storį patogu remtis ankstesniais mokslininkų darbais, kuriuose nurodytos tam tikros specifinės konstantos [39,40] arba atlikti tam tikri supaprastinimai [41].

2. OLED sandara ir veikimo principai

Organiniai šviestukai yra sudaryti iš kelių organinių puslaidininkinių sluoksnių, kurie yra įterpti tarp dviejų elektrodų. Trumpai šių prietaisų veikimą galima apibūdinti taip: skylės ir elektrono injekcija iš elektrodų į organinius sluoksnius, jų pernaša į emisiniame sluoksnyje esančią spindulio medžiagą, kur šie krūvininkai suformuoja eksitoną. Spinduliniu būdu relaksuojantis sužadintas sukuria fotoną. Galiausiai, fotonas išstrūksta iš prietaiso per vieną elektrodą – dažniausiai permatomą anodą. Šiame skyriuje aptariama prietaiso struktūra, veikimo principai, veiksniai turintys įtakos našumui bei OLED charakterizavimo ypatumai.

2.1 OLED struktūra

Šiame darbe aprašomi pagaminti per apatinį paviršių spinduliuojantys (angl. k. *bottom-emitting*) prietaisai. Tai reiškia, jog organiniai sluoksniai formuojami ant stiklinio padėklo esančio permatomo anodo, o ant organinių sluoksnių – šviesą atspindintis metalinis katodas. Šio darbo atveju permatomam anodui naudojamas indžio alavo oksidas (angl. k. *indium tin oxide*, ITO), o katodui – aluminis (Al). Standartinio OLED struktūros schema pavaizduota 6 paveikslėlyje.



6 pav. Standartinio OLED struktūros schema. Funkcinių organinių sluoksnių trumpiniai: EIS – elektronų injekcijos sluoksnis, EPS – elektronų pernašos sluoksnis, SIS – skylių injekcijos sluoksnis, SPS – skylių pernašos sluoksnis, ES – emisinis sluoksnis.

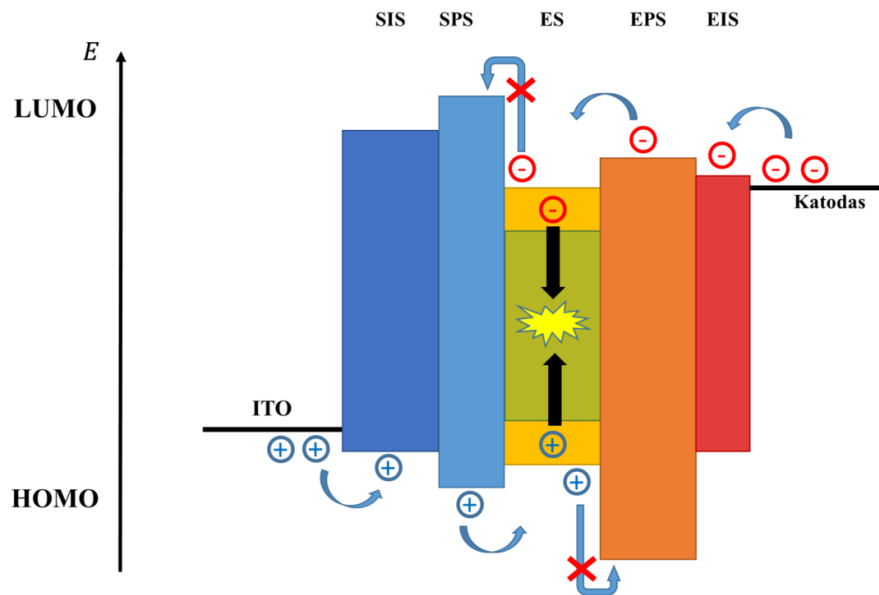
Įprastai ant stiklinio padėklo su ITO sluoksniu iš eilės suformuojami nuo 3 iki 5 organinių sluoksnių. Šie sluoksniai gali būti tokie: elektronų injekcijos (EIS), elektronų pernašos (EPS), skylių injekcijos (SIS), skylių pernašos (SPS) ir emisinis sluoksnis (ES). Turėdamos specifines HOMO, LUMO bei T_1 lygmenų ir krūvininkų judrio μ vertes, organinės medžiagos atlieka krūvininkų injekcijos, pernašos, šalutinių krūvininkų ar eksitonų blokavimo funkcijas [18]. Kadangi organinių medžiagų sluoksniai gali atlikti keletą funkcijų, ne visada visi paminėti sluoksniai naudojami organiniame šviestuke.

Naši krūvininkų injekcija į organinius sluoksnius gali būti užtikrinta sugretinant injekcijos sluoksnių molekulinį orbitalių energijos lygmenis su elektrodų išlaisvinimo darbais ir legiruojuojant injekcijos sluoksnius [42]. Tokiu būdu suformuojami Šotkio kontaktai tarp elektrodų ir injekcijos sluoksnių, o nanometriniu storio nuskurdinta sritis leidžia užtikrinti Ominę krūvininkų injekciją [42]. Gaminant šiame darbe aprašomus prietaisus buvo imtasi paprastesnių sprendimų užtikrinti efektyvią elektronų injekciją. Tarp metalinio katodo ir organinio sluoksnio įterptas plonas (~1 nm) dielektriko sluoksnis, pavyzdžiui, ličio fluoridas (LiF) sukuria sąlygas elektronams tuneliuoti į organinį sluoksnį ir įgalina efektyvią injekciją. Be to, šis sluoksnis neleidžia metaliniam elektrodui ir organiniam sluoksniui sudaryti cheminių jungčių, dėl kurių gali vykti šviestuko liuminescencijos gesinimas [18].

Emisinis sluoksnis dažniausiai yra sudaromas platų energijų tarpą (> 3 eV) turinčią matricą mažais kiekiais legiruojuojant spinduolio medžiaga. Todėl 7 paveikslėlyje ES sluoksnyje pavaizduoti du draustinių energijų tarpai. Tokiu būdu išvengiama spinduolio molekulių agregacijos. Be to, neleidžiant sužadanimams difunduoti per medžiagą, sustabdomi nespindulinės sužadanimų relaksacijos mechanizmai per defektus [43]. Didelė matricos medžiagos T_1 energija užtikrina tripletinių eksitonų lokalizaciją spinduolyje, kas yra labai svarbu trečiosios kartos šviestukuose. Siekiant pakankamai gerai atskirti spinduolio molekules tarpusavyje, spinduolio koncentracija matricoje dažniausiai yra keli procentai pilnos masės dalies (angl. k. *weight percent*, wt%), dažniausiai 0,5 – 10 wt% [44–46]. Tada spinduolio molekulės matricoje sukuria gilus gaudyklių lygmenis, per kuriuos vyksta spindulinė sužadavimo relaksacija. Siekiant efektyvios energijos pernašos į spinduolį, reikia parinkti medžiagas taip, kad matricos spinduliuotės spektras kuo stipriau persiklotų su spinduolio sugerties spektru [47]. Tokiu būdu iš matricos į spinduolį gali efektyviai vykti ir krūvio, ir eksitonų pernaša.

OLED energijos diagrama pavaizduota 7 paveikslėlyje. Atsižvelgiant į ją, nesunku pastebėti, kokius HOMO ir LUMO energijų lygmenis turi turėti atitinkami funkciniai sluoksniai, kad būtų užtikrinta efektyvi krūvininkų pernaša į emisinį sluoksnį, o rekombinacija kituose sluoksniuose – išvengta. Skylių pernaša vyksta per HOMO, elektronų – per LUMO energijos lygmenis. Gilus EPS sluoksnio HOMO lygmuo ir sekus SPS LUMO lygmuo blokuoja krūvininkus ir neleidžia jiems ištrūkti

iš emisinio sluoksnio [18]. Taip pat siektina sudaryti kuo mažesnius barjerus elektronams ir skylėms tekant nuo elektrodų link emisinio sluoksnio, kadangi net ir nedideli barjerai sukuria erdvinį krūvį sluoksnių sankirtoje, kuris trukdo krūvininkų pernašai [21]. Heterosandūrų suformavimas laikantis šių rekomendacijų yra viena iš elektronų ir skylių pernašos balanso sąlygų. Apie tai plačiau kitame skyrelyje.



7 pav. OLED sluoksnių energijos lygmenų diagrama. Rodyklėmis pavaizduota krūvininkų injekcija, pernaša, eksitonų susidarymas bei spindulinė rekombinacija. Adaptuota pagal [18].

Įprastai OLED formuojami inertinės atmosferos spintose (angl. k. *glovebox*) ir paskutiniame etape įkapsuliuojami epoksidiniais klijais užklijuojant barjerinį stikliuką. Tai yra daroma todėl, kad atmosferoje esanti drėgmė sustiprina jų degradavimą. Be to, TADF šviestukams ypač kenkia atmosferoje esančio deguonies molekulės, kurių pagrindinė sužadinta būseną yra tripletinė. Šios būsenos energija yra mažesnė nei TADF medžiagų T_1 lygmens, todėl neįkapsulius TADF šviestukų, jie yra gesinami deguonies molekulėmis ir jų našumas stipriai sumažėja [22].

2.2 OLED veikimo principai

Organinės molekulės sąveikauja tarpusavyje santykinai silpna Van der Valso sąveika, todėl formuodamos sluoksnį dažniausiai pakuojasi netvarkingai. Dėl didelės netvarkos amorfiniame puslaidininkyje krūvininkų pernaša vyksta jiems šokuojant per kaimyninių molekulių lokalias būsenas [48]. Šokavimo sparta priklauso nuo elektroninių banginių funkcijų sanklotos [49]. Esant išoriniam elektriniam laukui \vec{F} krūvininkų ansamblio judėjimą galima apibūdinti dreifiniu greičiu \vec{v} , kuris pirmu priartėjimu tiesiškai priklauso nuo elektrinio lauko stiprio:

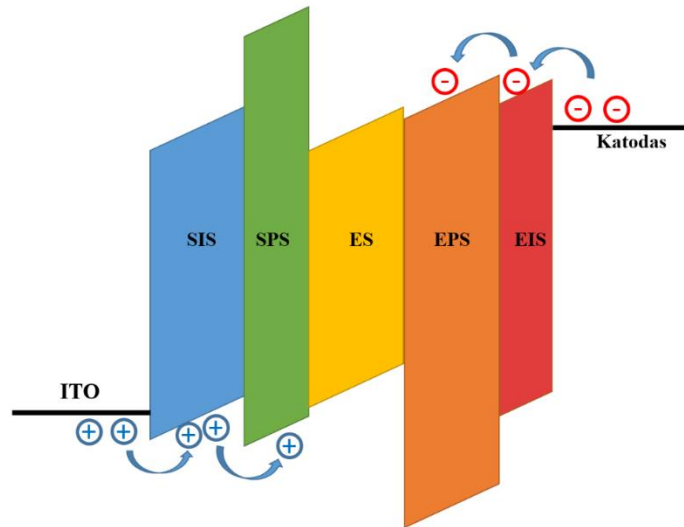
$$\vec{v} = \mu\vec{F}. \quad (15)$$

Krūvininkų dreifinį greitį ir išorinį elektrinį lauką sieja medžiagos vidinė savybė – krūvininkų judris μ . Aišku, reikia nepamiršti, jog šis dydis priklauso nuo temperatūros, krūvininkų tankio ir nuo pačio elektrinio lauko [48]. Lyginant judrio vertes su neorganinėmis medžiagomis, kuriose egzistuoja energijos juostos suteikiančios galimybę pasiekti 10^3 cm²/Vs eilės vertes, organiniuose puslaidininkiuose esanti netvarka stipriai riboja krūvininkų pernašą. Todėl polimerinėse medžiagose judris siekia 1 cm²/Vs, o mažų molekulių sluoksniuose skylių judrio vertės yra 10^{-4} – 10^{-2} cm²/Vs eilės, elektronų – 10^{-6} – 10^{-4} cm²/Vs [7]. Tačiau nors krūvininkų judris organinėse medžiagose yra gana mažas, ypač plonuose (5 – 50 nm) sluoksniuose gali būti pasiektos pakankamai reikšmingos srovės [47]. Taigi, svarbu optimaliai parinkti medžiagas ir sluoksnių storius atsižvelgiant į HOMO ir LUMO lygmenis bei krūvininkų judrį. Tokiu būdu krūvininkų rekombinacija ir eksitonų formavimasis gali būti lokalizuoti reikiamoje srityje.

Prijungus išorinę įtampą OLED prietaise susidaro stiprus elektrinis laukas. Atsižvelgiant į tai, kad visų organinių sluoksnių storis yra kelių šimtų nanometrų storio, prietaise gali susidaryti elektrinis laukas, kurio stipris siekia 10^7 V/cm [18]. Taigi, organinių sluoksnių energijos lygmenys pasvyra, kaip pavaizduota 8 paveikslėlyje. Krūvininkams keliaujant per skirtingus organinius sluoksnius tenka įveikti plonus trikampių energijos barjerus. Tai jie padaro iš pradžių tuneliuodami į gilius lokalius lygmenis ir toliau šokuodami per šiuos lygmenis fononų pagalba [18]. Faulerio ir Nordheimo tipo modelis neblogai nusako diodo tipo elektros srovės tankio J priklausomybę nuo prijungtos išorinės įtampos U [18]:

$$J \sim U^2 \exp\left(-\frac{b}{U}\right), \quad (16)$$

čia b – konstanta, priklausanti nuo energijos juostų parametrų.



8 pav. Organinio šviestuko sluoksnių energijos lygmenų diagrama esant prijungtai išorinei įtampai. Rodyklėmis pavaizduota krūvininkų injekcija. Adaptuota pagal [18].

OLED naudojamų mažų molekulių medžiagose krūvininkų tankis yra gana mažas, todėl sluoksnių sankirtoje energijos juostų išsilenkimas yra silpnas [18]. Sluoksnių viduje esant išoriniam laukui injektuotų krūvininkų tankis nesunkiai viršija pusiausvyrą, todėl sukuriama papildoma vidinis laukas, sudaromos sąlygos tekėti erdvinio krūvio ribotoms srovėms (EKRS). Šiuo atveju srovės tankis priklauso nuo įtampos pagal Moto-Gernio dėsnį [48]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3}, \quad (17)$$

čia ε ir ε_0 – atitinkamai santykinė ir vakuumo dielektrinė skvarbos. Atsižvelgiant į gilius gaudyklių lygmenis netvarkiose medžiagose elektros srovės priklausomybė nuo įtampos gali būti didesnio laipsnio [18]. Nuo krūvininkų injekcijos ir EKRS priklauso OLED voltamperinė charakteristika.

Krūvininkų rekombinacija organiniame šviestuke įprastai yra bimolekulinė. Ją gerai apibūdina Lanževeno modelis [18]. Pagal jį, rekombinacijos sparta R priklauso nuo elektronų ir skylių tankio bei judrių:

$$R = \frac{enp}{\varepsilon \varepsilon_0} (\mu_e + \mu_h), \quad (18)$$

čia n ir p – atitinkamai elektronų ir skylių tankis, μ_e ir μ_h – atitinkamai elektronų ir skylių judris.

2.3 OLED charakterizuojantys dydžiai

Pagaminti OLED prietaisai dažniausiai yra charakterizuojami juos prijungiant prie įtampos šaltinio ir patalpinant į integruojančią sferą. Šiame skyrelyje aprašomi dažniausiai naudojami OLED charakterizavimo parametrai.

Sukalibruotoje integruojančioje sferoje yra išmatuojamas spektrinis spinduliuotės srautas Φ_{λ_s} (W/nm) ties kiekviena matuojamo bangos ilgio verte. Tokiu būdu gaunamas OLED **elektroluminescencijos (EL) spektras**. Iš šio spektro galima nustatyti prietaiso spalvines koordinates, skaistį, fotoninį ir šviesos srautus reikalingus apskaičiuoti atitinkamai išorinį kvantinį ir galios našumus. Amorfinėse organinėse medžiagose spinduliuotės spektrai yra gana platūs (plotis ties puse aukščio > 60 nm [8]), juose retai būna matomos išreikštos virpesnės modos [16]. Santykinai plačių spektrų priežastis yra didelė kieto kūno netvarka kurianti Gausinį energijos būsenų pasiskirstymą [18] bei sužadintų molekulių virpesiai [50]. TADF medžiagos spinduliuoja ypač plataus spektro spinduliuotę, kadangi jungiant atskirus donorinius ir akceptorinius fragmentus sudaromos galimybės atsirasti dideliame kiekiui specifinių virpesių [31]. Šie principai yra svarbūs aiškinant TADF medžiagų PL ir EL spektrus.

Taip pat yra svarbūs šviestuko elektriniai parametrai. Matuojant OLED, tam tikrais intervalais yra keliami įtampos vertė bei registruojamas per prietaisą pratekėjusios elektros srovės stipris. Pagal prietaiso aktyviosios dalies plotą apskaičiuojamas srovės tankis. Kaip minėta anksčiau, ši **voltamperinė charakteristika** priklauso nuo krūvininkų injekcijos į organinius sluoksnius sandūrose ir EKRS sluoksnių viduje. Prijungus tiesioginę įtampą energijos barjerai krūvininkams sumažėja, o pasiekus įsijungimo įtampą – srovės tankis pradeda netiesiškai didėti ir prietaisas pradeda šviesti [18].

Moksliniuose darbuose OLED prietaisai dažniausiai yra lyginami tarpusavyje atsižvelgiant į jų **išorinį kvantinį našumą** (angl. k. *external quantum efficiency*, EQE). Šį parametą galima nesunkiai apskaičiuoti išmatavus anksčiau paminėtus dydžius – išmatuotą spinduliuotės srautą konvertavus į fotonų skaičių, o elektros srovės stiprį – į injektuotų krūvininkų skaičių. Tačiau atsižvelgiant į vidinius procesus vykstančius prietaise, išorinis kvantinis našumas priklauso nuo daugelio parametų – krūvininkų injekcijos, pernašos, formavimosi į eksitonus, spinduliuotės ištrūkų iš prietaiso. Išorinis kvantinis našumas gali būti įvertintas pagal formulę [18]:

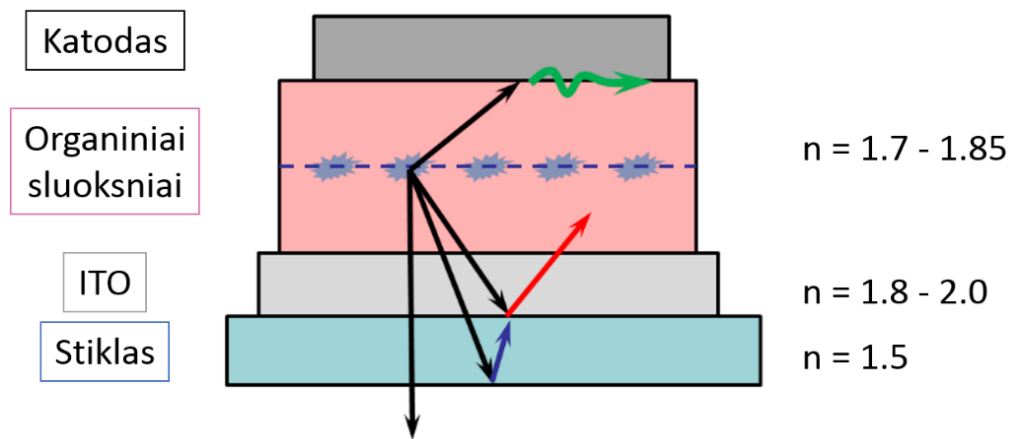
$$EQE = \kappa_{EX} \chi_j r_{ST} \phi_{PL} \times 100\%, \quad (19)$$

čia κ_{EX} – šviesos ištrūkų iš prietaiso koeficientas, χ_j – krūvio balanso rodiklis, r_{ST} – singuletinių ir tripletinių eksitonų santykio rodiklis, ϕ_{PL} – spinduliuotės PL kvantinis našumas.

ϕ_{PL} vertė nustatoma atliekant atskirus spinduolio PL matavimus. Daugiklis r_{ST} atspindi tą faktą, jog injektuoti krūvininkai gali sudaryti singuletinius bei tripletinius eksitonus. Fluorescentiniams spinduoliams ši vertė lygi 0,25, o fosforescenciniams ir TADF siekia 1.

Krūvio balanso rodiklis parodo, kokia šviestuku tekančios srovės tankio dalis virsta sužadanimais. χ_j vertė yra didžiausia esant mažoms įtampoms, kadangi tada potencialo barjerai, sukurti parinkus tinkamas krūvininkų injekcijos ir pernašos sluoksnių medžiagas, efektyviausiai stabdo nerekombinavusių krūvininkų sroves. Kadangi dažniausiai skylių judris organinėse medžiagose yra didesnis už elektronų, gali atsirasti krūvininkų injekcijos į emisinį sluoksnį asimetrija mažinanti prietaiso našumą [18].

Šviesos ištrūkimo iš prietaiso koeficientas κ_{EX} parodo, kokia sugeneruotų fotonų dalis ištrunka per prietaiso paviršių. Dėl skirtingų organinių sluoksnių, ITO, padėklo ir oro lūžio rodiklių, šviesai keliaujant iš prietaiso vyksta vidiniai atspindžiai ITO – stiklo riboje (9 pav. raudona rodyklė) bei stiklo – oro riboje (9 pav. mėlyna rodyklė) [51]. Šie atsispindėję fotonai gali būti sugerti metalinio katodo paviršinių plazmonų [52] (9 pav. žalia rodyklė), todėl mažėja šviestuko našumas.



9 pav. Šviesos kelias per OLED prietaisą. Adaptuota pagal [42].

Kiekybiškai įvertinti κ_{EX} paprasčiausiu atveju galima pasitelkiant geometrinę optiką [53] ir atsižvelgiant tik į vidinius atspindžius stiklo – oro riboje. Tada šviesos ištrūkimo koeficientas priklauso tik nuo stiklo lūžio rodiklio n :

$$\kappa_{EX} \approx \frac{1}{2n^2} \quad (20)$$

Laikant, kad $n = 1,51$, šviesos ištrūkės koeficientas $\kappa_{EX} \approx 0,22$. Tai reiškia, kad be ištrūkų gerinančių paviršių, efektyviai nepanaudojama apytiksliai 80 % šviesos. Formuojant sluoksnius su tvarkingai plokštumoje orientuotomis molekulėmis ištrūka gali siekti $\kappa_{EX} \approx 0,4$ [54].

Atsižvelgiant į minėtus OLED EQE nulemiančius faktorius galima apytiksliai įvertinti 1 skyriuje minėtų įvairių tipų OLED maksimalias išorinio kvantinio našumo vertes (laikantis prielaidos, jog šviesos ištrūka aprašoma 20 formule, o krūvininkų srovių balansas yra idealus). Fluorescentinių OLED, kurių spinduliai išnaudoja tik 25 % sugeneruotų eksitonų, našumas pagal 19 formulę [7]:

$$EQE \approx \frac{1}{2 * 1,51^2} * 0,25 * 1 * 1 = 0,055 \rightarrow 5,5 \% . \quad (21)$$

TTA mechanizmą pasitelkiantys OLED efektyviai išnaudoja pusę nespindulinių tripletinių eksitonų, tokių prietaisų našumas [26]:

$$EQE \approx \frac{1}{2 * 1,51^2} * \left(0,25 + \frac{0,75}{2}\right) * 1 * 1 = 0,137 \rightarrow 13,7 \% . \quad (22)$$

Fosforescentiniai ir TADF OLED, teoriškai galintys spinduliniu būdu išnaudoti visus sugeneruotus eksitonus, pasižymi maksimaliu EQE apribotu tik šviesos ištrūka iš prietaiso [7]:

$$EQE \approx \frac{1}{2 * 1,51^2} * 1 * 1 * 1 = 0,22 \rightarrow 22 \% . \quad (23)$$

Konstruojant šviesos šaltinius reikia atsižvelgti ir į žmogaus akies jautrį. Įskaitant akies jautrio funkciją $V(\lambda)$, apskaičiuojama „efektyvi“ spinduliuotė, kurią mato žmonės. Toks fotometriniis fizikinis dydis vadinamas šviesos srautu Φ_V ir gali būti apskaičiuotas suintegravus išmatuotą OLED spektrinio spinduliuotės srauto $\Phi_{s\lambda}(\lambda)$ ir akies jautrio funkcijos $V(\lambda)$ sandaugą regimos šviesos bangos ilgių intervale [55]:

$$\Phi_V = 683 \text{ lm/W} \int_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} \Phi_{s\lambda}(\lambda) V(\lambda) d\lambda. \quad (24)$$

Konstanta prieš integralą yra užrašoma atsižvelgiant į faktą, jog žmogaus jautrio funkcija turi maksimumą ties bangos ilgiu $\lambda = 555 \text{ nm}$. Yra laikomasi konvencijos, jog ties šiuo bangos ilgiu šviesos srauto maksimali vertė gali siekti 683 liumenus [56].

Siekiant objektyviai lyginti šviesos šaltinius, kurie nėra vienodo ploto, įvedamas fotometriniis parametras – **skaistis** L . Šis dydis apskaičiuojamas atsižvelgiant į plotą A , iš kurio spinduliuojamas

spinduliuotės srautas, erdvinį kampą Ω , į kurį yra spinduliuojama bei kampą ϑ apibūdinanti spinduliuotės kryptį:

$$L = \frac{d^2\Phi_V}{\cos\vartheta d\Omega dA}. \quad (25)$$

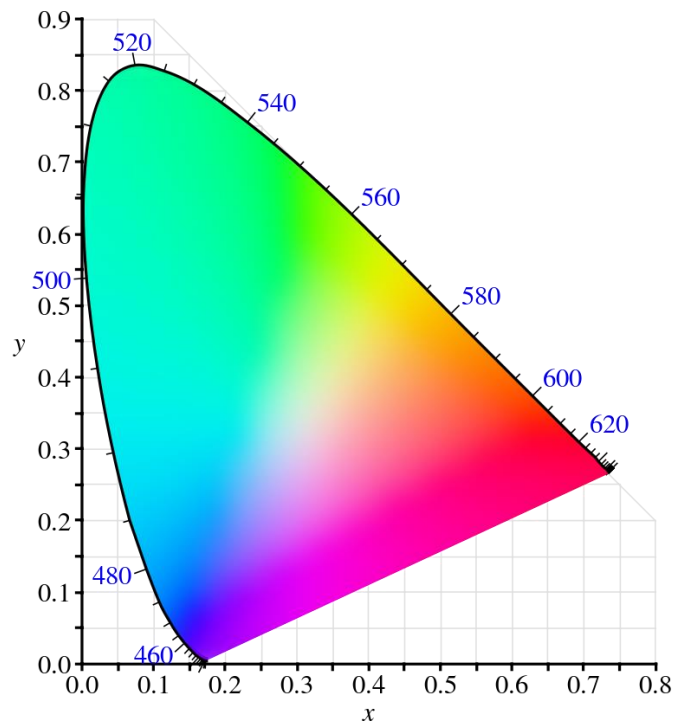
Skaistis yra matuojamas kandelomis į kvadratinį metrą (cd/m^2). Ties $1 \text{ cd}/\text{m}^2$ laikoma, kad OLED įsijungia. Konstruojant prietaisų ekranus reikia, jog šviesos šaltinis gebėtų efektyviai dirbti spinduliuodamas $100 - 500 \text{ cd}/\text{m}^2$ šviesą, apšvietimui reikalinga bent $1000 \text{ cd}/\text{m}^2$ spinduliuotė [55]. Skaistis iš esmės yra proporcingas elektros srovės tankiui, tačiau esant aukštai įtampai didėja eksitonų sąveikos ir anihiliacijos tikimybė, dėl ko skaisčio vertės nebedidėja [18]. Tuo pačiu stebimas ir išorinio kvantinio našumo mažėjimas.

OLED spinduliuojama spalva kiekybiškai įvertinama pasitelkus Tarptautinės apšvietimo komisijos (pranc. k. *Commission Internationale l'Éclairage*, CIE) 1931 metų konvencijos apibrėžtomis spalvų koordinatėmis. Šios koordinatės apskaičiuojamos pasinaudojus standartinėmis (\bar{x} , \bar{y} , \bar{z}) stebėtojo funkcijomis sudarytomis tiesiškai transformuojant žmogaus akies jautrio funkcijas, nustatytas eksperimentiškai [56]. Kiekvieną stebėtojo funkciją sudauginus su OLED spektru ir sandaugą suintegravus, gaunamos X, Y, Z vertės (angl. k. *tristimulus*). Kadangi pagal apibrėžimą \bar{y} funkcija yra akies jautrio funkcija $V(\lambda)$, Y vertė yra proporcinga skaisčiui. X ir Z vertės apibūdina šaltinio spalvą. Siekiant gauti spalvos koordinates (x ir y), atliekamas normavimas [56]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}; \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}. \quad (26)$$

x ir y koordinatėjų sąsaja su regimomis spalvomis pavaizduota 10 paveikslėlyje. Toks paveikslėlis vadinamas CIE 1931 spalvų diagrama.

Sodriai mėlyna spalva tinkanti mėlyniems pikseliams ekranuose apibrėžiama kaip turinti CIE 1931 koordinates, kurių $x = 0,14$, $y = 0,08$ arba įprastai žymima – (0,14, 0,08) [47]. Tačiau dažnai mokslinėje literatūroje teigiama, jog mėlynai šviečiančių TADF OLED y koordinatė yra lygi arba mažesnė už 0,2 [8,57].



10 pav. CIE 1931 xy spalvų diagrama [58]. Regimosios dalies ploto kraštą supa monochromatinės spinduliuotės spalvos. Mėlynais skaičiais nurodyti monochromatinės spinduliuotės bangos ilgiai nanometrais.

3. Tyrimo metodai

Šiame skyriuje apibūdinami darbe naudoti organinių tirpalų, plonų sluoksnių ir OLED prototipų paruošimo bei tyrimo metodai.

3.1 Sluoksnių formavimas liejant ant besisukančio padėklo

Tirti sluoksniai suformuoti iš tirpalų, juos užpilant ant iš anksto nuvalyto stiklinio arba kvarcinio padėklo ir išsukant kontroliuojamu kampiniu greičiu. Anksčiau aptarta kaip teoriškai nustatyti sluoksnių storį liejant ant besisukančio padėklo, tačiau tam reikia žinoti daug informacijos apie tirpiklio parametrus. Todėl patogiau nustatyti sluoksnių storį empiriškai atsižvelgus į tai, jog teoriniame modelyje galutinis sluoksnio storis h_f priklauso nuo sukimosi greičio ω ir nuo tirpalo koncentracijos C :

$$h_f \sim \frac{C}{\sqrt{\omega}}. \quad (27)$$

Tada suformavus kelis organinius sluoksnius iš skirtingų tirpalų koncentracijų ir esant skirtingiems padėklo sukimosi greičiams bei išmatavus jų storius galima apskaičiuoti parametrus, su kuriais suformuoto sluoksnio storis atitiks norimas vertes.

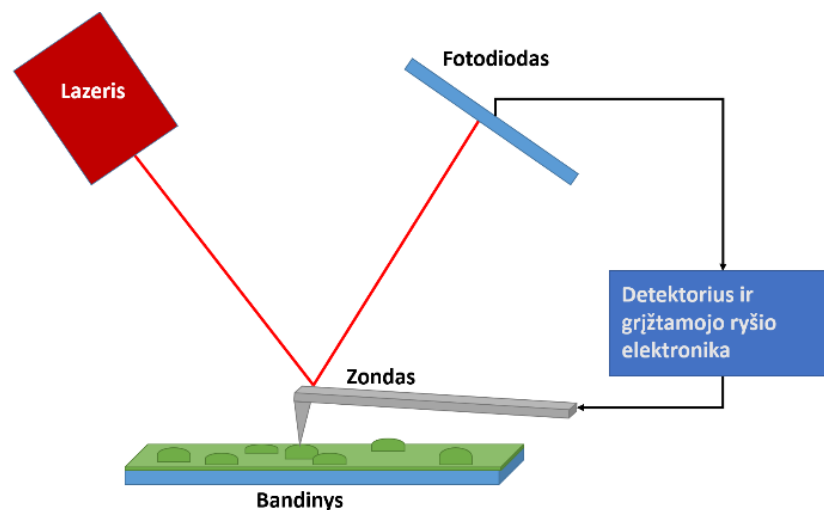


11 pav. Sluoksnių formavimui liejimo ant besisukančio padėklo būdu skirtas prietaisas *Laurell*.

Darbo metu sluoksniai buvo formuojami pasinaudojus sluoksnių formavimui liejimo ant besisukančio padėklo būdu skirtu prietaisu (angl. k. *spin-coater*) *Laurell* (11 pav.). Prietaise galima nustatyti sukimosi greičio ir trukmės parametrus.

3.2 Sluoksnių storio ir topografijos matavimas

Sluoksnių storio ir topografijos matavimas atliktas *Bruker Dimension Icon* atominės jėgos mikroskopu. Prietaiso schema pavaizduota 12 paveikslėlyje. Šio mikroskopo zondas sąveikauja su skenuojamu paviršiumi van der Valso sąveika [59]. Į zondą nukreiptas lazerio spindulys atsispindi skirtingais kampais, kai zondas sąveikauja su paviršiumi. Todėl, fotodetektoriumi matuojant lazerio spindulio nuokrypį, gaunama informacija apie matuojamo bandinio paviršių. Kadangi zondo antgalis yra labai mažas (antgalio spindulys $R \approx 5$ nm), šiuo mikroskopu galima tirti kelių nanometrų dydžio objektus. Organiniai sluoksniai šiuo mikroskopu tiriami osciliuojančio zondo režimu. Zondą galima aproksimuoti paprastu mechaniniu osciliatoriumi, kurio tamprumo koeficientas nuolatos keičiasi dėl sąveikos su paviršiumi [59]. Matuojamas signalas praleidžiamas pro sinchroninį stiprintuvą, iš kurio gaunamos virpėjimo amplitudės ir dažnio vertės. Iš šių verčių pokyčio įvertinamas skenuojamas paviršius. Pasitelkus grįžtamąjį ryšį, keičiant zondo vertikalią padėtį, palaikomas pastovus svyravimų dažnis. Tokiu būdu išmatuojama paviršiaus bandinio topografija.



12 pav. Atominės jėgos mikroskopo schema. Adaptuota pagal [60].

Įrėžus organinį sluoksnį, sukuriamas status sluoksnio kraštas. Skenuojant tokį kraštą nustatomos sluoksnio storio vertės. Be to, atliekama sluoksnio paviršiaus analizė, nustatomi šiurkštumo

parametrai. Siekiama, jog paviršiaus šiurkštumo parametras R_{RMS} (vidutinis kvadratinis nuokrypis nuo vidurinės vertės (angl. k. *root mean square*, RMS) neviršytų 1 nm. Tokiu būdu užtikrinamas kokybiškas sluoksnių kontaktas, kuris lemia geresnes OLED prietaisų savybes [61].

3.3 Bandinių fotofizikinių savybių tyrimas

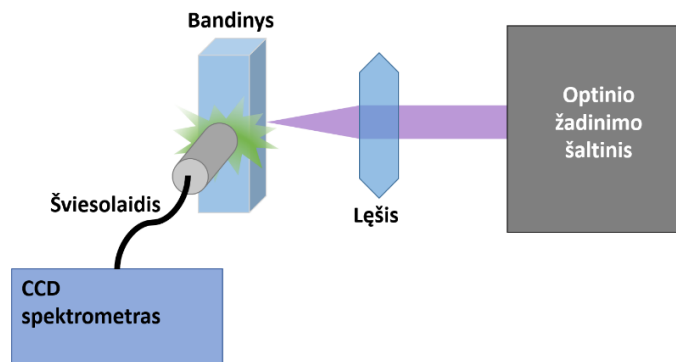
Bandinių optinės sugerties spektrų matavimui bei registravimui buvo panaudotas UV-VIS-NIR spektrofotometras *PerkinElmer Lambda 950*. Šiuo spektrofotomertu galima išmatuoti bandinių sugertį 175 – 3300 nm spektrinėje srityje. Prietaise registruojama monochromatinė spinduliuotė praėjusi pro etaloną (dažniausiai kiuvetė su tirpikliu arba švarus padėklas), o kito matavimo metu – pro bandinį. Matematiškai nustatčius spektrų skirtumą, gaunamas bandinio sugerties spektras. Tirpalų optinė sugertis aprašoma Bero-Lamberto dėsnio [62]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\varepsilon(\lambda)Cl}, \quad (28)$$

čia $I_0(\lambda)$ – pradinis monochromatinės spinduliuotės intensyvumas, $I(\lambda)$ – pro bandinį praėjusios monochromatinės spinduliuotės intensyvumas, $\varepsilon(\lambda)$ – molinis sugerties koeficientas, C – tirpalo koncentracija, matuojama moliais litre ($1 \text{ M} = 1 \text{ mol/L}$), l – bandinio storis. Plonų sluoksnių sugertis apibūdinama analogiškai, molinį sugerties koeficientą ir tirpalo koncentraciją pakeitus plonų sluoksnių sugerties koeficientu. Atsižvelgiant į eksponentinį spinduliuotės gesimą, eksperimentiškai patogiau matuoti optinį tankį (angl. k. *optical density*, OD):

$$OD = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (29)$$

Tiriamų molekulių tirpalų ir sluoksnių PL spektrai registruoti susietų krūvių detektoriaus (angl. k. *charged coupled device*, CCD) spektrometru *Hamamatsu PMA-12*, žadinat plataus spektro ksenonine (Xe) lempa ir monochromatoriumi išskiriant norimą žadinančios spinduliuotės bangos ilgį. Principinė PL matavimo schema pavaizduota 13 paveikslėlyje. Bandinys žadinamas monochromatine spinduliuote, kurios bangos ilgis atitinka tiriamos molekulės sugerties maksimumą. Tirpalai esantys standartiškose kiuvetėse optiškai žadinami spinduliuotei krintant stačiai į kiuvetę, sluoksniai – spinduliuotei krintant 45° kampu į sluoksnių paviršių. Fotoluminescencija surenkama 90° kampu, norint išvengti žadinančiosios spinduliuotės patekimo į spektrometrą.



13 pav. Fotoluminescencijos matavimo principinė schema.

Bandinių PL kvantinis našumas ϕ_{PL} apibrėžiamas kaip bandinio išspinduliuotų fotonų skaičiaus santykis su sugertų fotonų skaičiumi. Šiame darbe ϕ_{PL} buvo nustatytas naudojant tą pačią PL matavimo sistemą, papildomai bandinius įdėjus į integruojančią sferą.

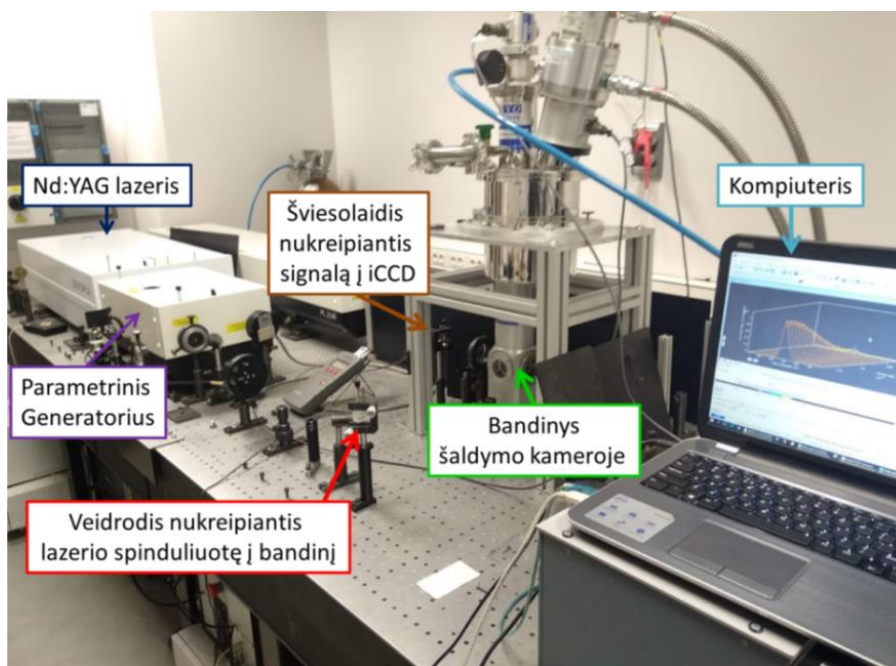
Integruojančios sferos vidus padengtas difuziškai atspindinčia $BaSO_4$ danga. Ši danga pasižymi labai silpna spinduliuotės sugertimi, todėl atspindi beveik 100 % šviesos plačiame spektriniame intervale (350 – 1000 nm). Nukreipus monochromatinę spinduliuotę atitinkančią bandinio sugertį pro vieną sferos plyšį ir matuojant spektrinį spinduliuotės pasiskirstymą per šviesolaidį esantį kitame plyšyje, užregistruojama praktiškai visa žadinančiosios spinduliuotės bei bandinio skleidžiama šviesa. Išmatavus spektrinį spinduliuotės pasiskirstymą sferoje be bandinio, o po to – esant bandiniui ir šiuos spektrus atėmus vieną iš kito, galima įvertinti, kokią dalį žadinančiosios spinduliuotės bandinys sugėrė ir kiek šviesos išspinduliuavo. Minėtą spinduliuotės spektrų kombinaciją konvertavus į fotonų spektrinį srautą ir suintegravus atitinkamuose intervaluose – žadinančiosios spinduliuotės ir bandinio spinduliuotės pozicijose, galima apskaičiuoti bandinio PL kvantinį našumą:

$$\phi_{PL} = \frac{\int \frac{\lambda * \Phi_{band}(\lambda)}{h * c} d\lambda}{\int \frac{\lambda * \Phi_{žad}(\lambda)}{h * c} d\lambda} = \frac{\int \lambda * \Phi_{band}(\lambda) d\lambda}{\int \lambda * \Phi_{žad}(\lambda) d\lambda}, \quad (30)$$

čia $\Phi_{band}(\lambda)$ ir $\Phi_{žad}(\lambda)$ – spektriniai spinduliuotės pasiskirstymai bandinio ir žadinančiosios spinduliuotės intervaluose, λ – bangos ilgis, h – Planko konstanta, c – šviesos greitis, reikalingi spektrinio spinduliuotės pasiskirstymo konversijai į fotonų spektrinį srautą.

3.4 PL laikinių charakteristikų matavimas

Bandinių laikinių spinduliuotės charakteristikų, dar vadinamų PL kinetikomis (angl. k. *PL transients*), bei fluorescencijos ir fosforescencijos spektrų registravimui pasinaudota sustiprinto intensyvumo kamera su laikine delsa (angl. *time-gated intensified CCD, iCCD*) *Andor iStar*. Matavimo stendas pavaizduotas 14 paveikslėlyje. Į iCCD kamerą patenka erdvėje išskleistas spinduliuotės spektras. iCCD kameroje detektuoti fotonai konvertuojami į fotoelektronus, kurie puslaidininkyje įgreitinami ir griūtinio pramušimo būdu sugeneruoja daug kartų stipresnį signalą, nei pirminiai fotonai. Taip pat iCCD kameroje galima valdyti signalo ekspozicijos optinį langą matuojant spektrus plačiame laiko diapazone (įprastai 1 ns – 100 ms intervale). Tokiu būdu įmanoma registruoti pakankamai silpną fosforescencijos signalą ir jį atskirti nuo intensyvaus fluorescencijos vyksmo, kurio spektras gali būti maždaug 10^6 kartų intensyvesnis.



14 pav. Laikinių spinduliuotės charakteristikų matavimo stendas.

Bandiniai žadinami Nd^{3+} :YAG lazerine spinduliuote su parametriniu generatoriumi. Optinio žadinimo sistema yra susieta su iCCD kamera, taip užtikrinant laiko sinchronizaciją. Prieš atliekant matavimus nustatomas matavimo optinis langas, delsa po lazerinio sužadimo impulso ir ekspozicijos laikas. Matuojant PL kinetikas matavimo sistema sukonfigūruojama taip, jog delsos ir ekspozicijos optinio lango trukmės ilgėtų eksponentiškai, vis vėlesniems laiko intervalams po lazerio impulso. Tokiu būdu cikliškai fiksuojamas signalas su besikeičiančiomis tyrimo sąlygomis leidžia efektyviai

vieno matavimo metu registruoti bandinių fluorescenciją, uždelstą fluorescenciją ir fosforenciją – spindulinės sužadavimo relaksacijos mechanizmus, kurių trukmės skiriasi keliomis eilėmis.

Eksperimento metu bandiniai yra patalpinti į uždaro ciklo helio kriogeninę kamerą *Cryo Industries of America inc.*. Tokiu būdu galima labai tiksliai valdyti bandinių temperatūrą. Atšaldžius bandinius sumažinami molekulių virpesiai – nespindulinės sužadavimo relaksacijos mechanizmai, todėl matuojant atšaldytus bandinius helio atmosferoje galima užtikrinti intensyvią spinduliuotę iš tripletinio energijos lygmens – fosforenciją. Siekiant išmatuoti TADF procesą, PL kinetikos matuojamos kambario temperatūroje. Keičiant delsos, optinio lango ir signalo stiprinimo vertes, detektuojami liuminescencijos spektriniai skirstiniai 1 ns – 1 ms intervale.

Įprastai tokie matavimai atvaizduojami nupaišius išmatuotų spektrų integralų priklausomybę nuo matavimo delsos trukmės. Šiose priklausomybėse spinduliuotės gesimas dažniausiai gerai apibūdinamas eksponentiniu gesimo dėsnio. Jei vyksta keli gesimo procesai, pavyzdžiui, fluorescencija ir TADF, PL kinetikos aproksimuojamos dviekponentiniu gesimu:

$$I(t) = A_1 e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} + A_2 e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)}, \quad (3)$$

čia $I(t)$ – išmatuotas intensyvumas, A_1, A_2 – amplitudės, τ_1, τ_2 – atitinkamo proceso gesimo trukmės. Tokiu būdu aproksimuojant eksperimentinius duomenis nustatomos pirminės ir uždelstosios fluorescencijų gesimo trukmės, o po to – spartos.

3.5 OLED prototipų formavimas

Šviestukų prototipai pagaminti ant chemiškai nuvalytų bei deguonies plazma apdirbtų padėklų su iš anksto suformuotais ITO elektrodais. OLED emisinių sluoksnį sudarė matrica legiruota tiriamais izoftalonitrilo spinduoliais. Toliau pateikiami gamybos etapai.

1. Liejimo ant besisukančio padėklo būdu suformuoti skylių injekcijos, pernašos ir emisiniai sluoksniai:

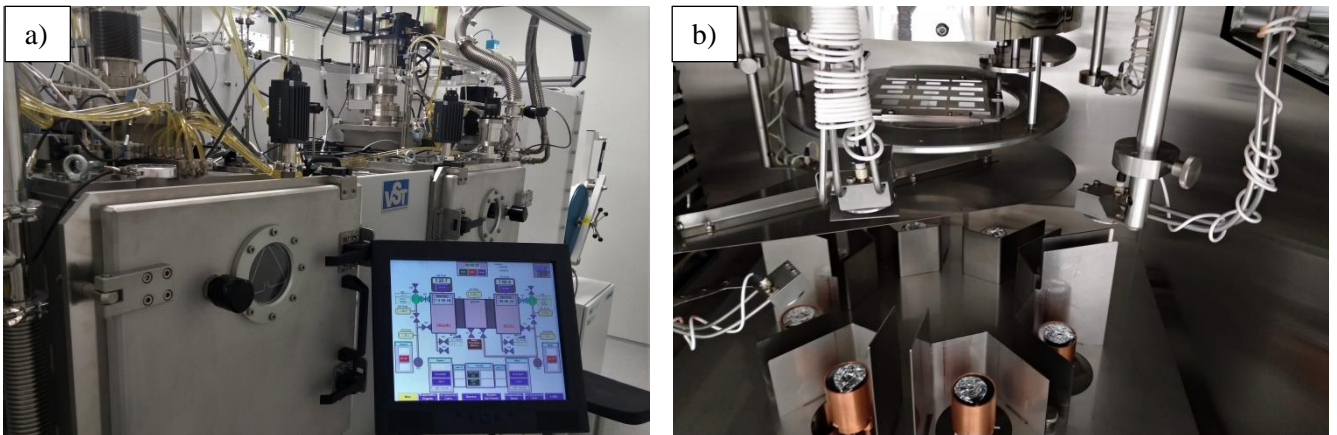
1.1. Palietais vandeninis poly(3,4-ethylene dioxythiophene): polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) tirpalas (tirpalo rūšis – Al 4083, *Ossila* [63]) ir išsuktas 5000 apsisukimų per minutę (angl. *rotations per minute*, RPM) greičiu, bei po to 20 min atkaitintas 200 °C temperatūroje, siekiant galutinai išdžiovinti sluoksnį.

1.2. Palietais chlorobenzono poly(9-vinylcarbazole) (PVK) tirpalas (8 mg/mL) ir išsuktas 2000 RPM greičiu, bei po to 30 min atkaitintas 155 °C temperatūroje.

- 1.3. Palietas emisinio sluoksnio medžiagų ištirpintų chloroformo-cikloheksano (1:4) tirpale (3 mg/mL) ir 2000 RPM greičiu, bei po to 15 min atkaitintas 80 °C temperatūroje.
2. Vėliau dalinai paruošti šviestukai buvo įnešti į ISO 7 švariose patalpose (15 pav.) azoto atmosferoje esančią šiluminio garinimo vakuume kamerą (16 pav.), kur buvo suformuoti elektronų pernašos ir injekcijos sluoksniai bei katodas.



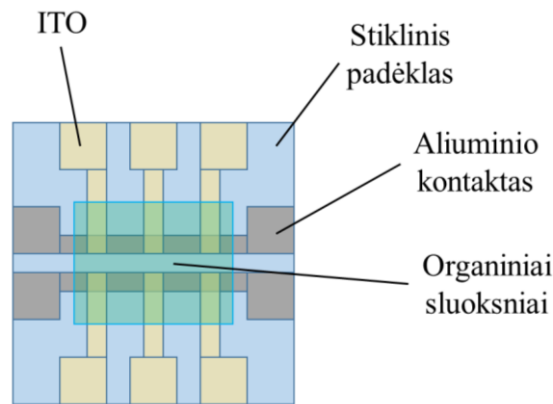
15 pav. Inertinės atmosferos spintos esančios Fotonikos ir nanotechnologijų instituto Organinės optoelektronikos grupės laboratorijoje ISO 7 klasės švariose patalpose.



16 pav. a) Šiluminio garinimo vakuume įranga, b) organinių sluoksnių garinimo kameros vidus.

Garinimo įranga (VST) sudaryta iš dviejų vakuuminių kamerų, kuriose vyksta sluoksnių formavimas, sujungtų per trečią, skirtą padėklų perkėlimui jų neištraukiant iš vakuumo (16 pav. a).

Garinimas vyksta esant $10^{-5} - 10^{-6}$ Pa slėgiui. Organinės medžiagos šaltinis šildomas leidžiant didelio elektros srovės stiprio srovę per jį supantį kaitinimo elementą. Garavimo sparta ir užgaravusio sluoksnio storis matuojamas osciliuojančių pjezoelektrinių kristalų detektoriais. Siekiant suformuoti organinius sluoksnius pasižyminčius mažu šiurkštumu, garavimo sparta dažniausiai palaikoma $0,5 \text{ \AA/s}$. Suformuoti organiniai sluoksniai perkeliama į metalo garinimo kamerą, kur atliekamas LiF ir Al sluoksnių formavimas. Suformuoti OLED prototipai inertinėje azoto atmosferoje įkapsuliuojami epoksidiniais klijais pritvirtinant ploną stikliuką. Iš anksto padengtas ITO bei per kaukę užgarintas katodas persiklodami suformuoja OLED pikselį. Šiame darbe pristatomų OLED kontaktų formos parinktos taip, jog būtų sudaryti šeši $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ploto pikseliai. Vėliau kiekvienas OLED pikselis charakterizuojamas atskirai. Tokių OLED schema pateikta 17 paveikslėlyje.



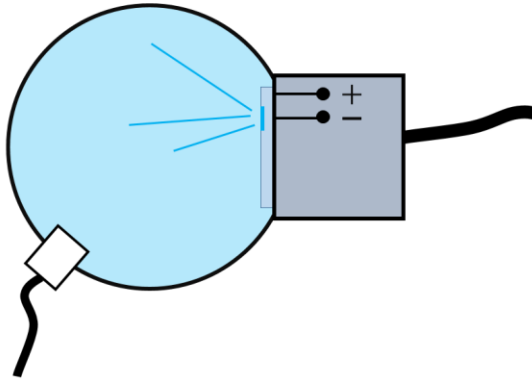
17 pav. OLED prototipų schema.

3.6 OLED charakterizavimas

Organinių šviestukų charakterizavimas atliktas pasinaudojant multifunkciniu elektros maitinimo šaltiniu *Keithley Instruments*, integruojančia sfera *Orb optronix* ir spektrometru *Hamamatsu PMA-11*. Pagamintas OLED patalpinamas į laikiklį, kuriame jis prijungiamas prie elektros šaltinio. Laikiklis patalpinamas į integruojančią sferą (18 pav.). Į sferoje padarytą mažą angą yra įstatytas šviesolaidis nuvestas į spektrometrą, kuriuo yra matuojamas spinduliuotės srautas $350 \text{ nm} - 1000 \text{ nm}$ bangos ilgių intervale. Integruojančios sferos ir spektrometro sistema naudojama OLED charakterizavimui yra sukalibruota naudojant halogeninės lempos standartą.

Iš pradžių atliekamas matavimas elektriškai nežadinant šviestuko. Taip yra išmatuojami triukšmai, atsiradę dėl matavimo prietaiso netikslumų arba aplinkos įtakos. Po to, pastovios įtampos režime elektriškai žadinant šviestuką, matuojamas spektrinis spinduliuotės srautas ir pro prietaisą

pratekėjusios elektros srovės stipris. Įtampos vertės keičiamos kas pastovią diskrečią vertę. Iš pamatuotų įtampos, elektros srovės stiprio bei spinduliuotės srauto verčių braižomos OLED voltamperinės charakteristikos, apskaičiuojami 2.3. skyrelyje aprašyti dydžiai. Atvaizduojama kaip keičiasi šviestuko parametrų vertės keičiant elektrinio žadinimo stiprumą.



18 pav. Organinių šviestukų charakterizavimo schema.

3.7 Šviesos išstrūkos modeliavimas

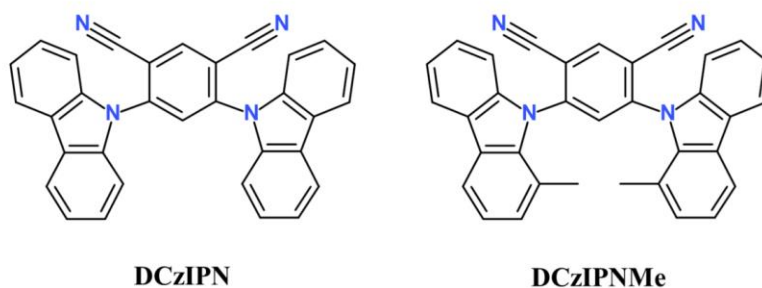
OLED šviesos išstrūkos modeliavimas atliktas su simuliacijos programa *Setfos Fluxim 5.0*. Programoje esantis optinės simuliacijos paketas pasinaudodamas Maksvelo lygtimis ir pernašos matricų metodu [64] apskaičiuoja plokščiųjų (s ir p poliarizacijos) elektromagnetinių bangų sklidimą per OLED sluoksnius. Šviesos šaltiniais emisiniame sluoksnyje laikomi dipoliai aprašyti kaip slopinami klasikiniai harmoniniai osciliatoriai. Modeliavimo metu yra įvertinami visų sluoksnių sandūrų atspindžio ir pralaidumo koeficientai. Suminis OLED optinis kelias L kiekvienam bangos ilgiui kuria konstruktyvią arba destruktivią interferenciją. Pavyzdžiui, interferencijos sąlyga stačia kryptimi iš OLED plokštumos spinduliuojamai šviesai aprašoma taip [42]:

$$2L = m\lambda, \quad (32)$$

čia m – sveikas skaičius, λ – spinduliuotės bangos ilgis. Medžiagos optinis kelias L yra lygus jos storio lūžio rodiklio sandaugai, todėl atliekant optinę simuliaciją reikia nurodyti OLED struktūrą, aktyvių sluoksnių lūžio rodiklius, rekombinacinės zonos padėtį ir spinduliuotės spektrą, iš kurios vyksta spinduliavimas. Programa atlieka modeliavimą pasirinktam bangos ilgių intervalui bei įvairiems spinduliuotės kampams. Varijuojant sluoksnių storį gali būti apskaičiuota OLED struktūra, kurioje šviesos išstrūka yra optimali.

4. Darbe naudojami junginiai

Tyrimams pasirinktos dvi TADF spinduolių medžiagos – 2015 metais pademonstruotas vienas iš perspektyviausių mėlynoje spektro srityje šviečiančių spinduolių – 4,6-di(carbazol-9-yl)benzene-1,3-dicarbonitrile (DCzIPN) [14] ir medžiaga su analogiškos struktūros kamienu, kuriame karbazolo donoriniai fragmentai papildomai modifikuoti metilo (Me) grupėmis – 4,6-bis(1-methylcarbazol-9-yl)benzene-1,3-dicarbonitrile (DCzIPNMe). Šių molekulių cheminės struktūros pavaizduotos 19 paveikslėlyje. Junginių sintezė atlikta VU Chemijos ir geomokslų fakultete profesoriaus E. Orento mokslinėje grupėje.



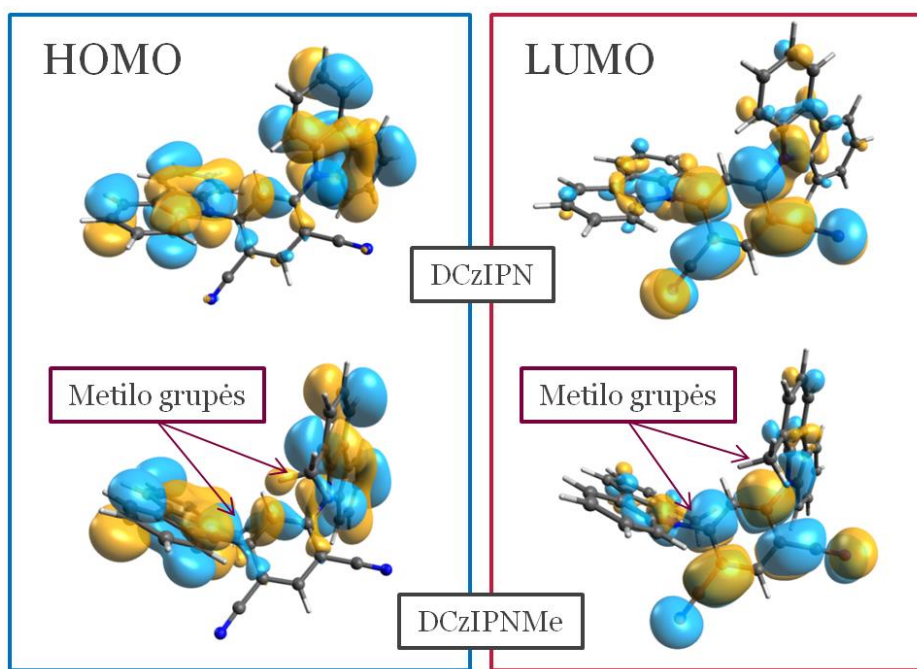
19 pav. Darbe tiriamų izoftalonitrilo TADF spinduolių cheminės struktūros – DCzIPN [14] kairėje ir DCzIPNMe dešinėje.

Mokslinėse publikacijose yra parodyta, jog DCzIPN pasižymi didelėmis sužadinių energijomis ($S_1 = 2,77$ eV, $T_1 = 2,72$ eV) ir ypač mažu $\Delta E_{ST} = 0,05$ eV [14,65]. Be to, darbuose pademonstruota, jog tolueno tirpalai su DCzIPN molekulėmis pasižymi trumpa 1,2 μ s uždelstosios spinduliuotės gesimo trukme ir 35 % [14] arba 67 % [65] ϕ_{PL} vertėmis. Taip pat [14] darbe nurodyta, jog sluoksnis su DCzIPN spinduoliu N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) matricoje demonstruoja ypač aukštą PL našumą $\phi_{PL} = 87$ %. Tokia vertė pasiekta spinduolio molekulėms matricoje sudarant 15 % masės dalį (angl. k. *weight percent*, wt%). Su tokios pačios sandaros emisiniu sluoksniu pademonstruotas ir šiluminio garinimo vakuume būdu suformuotas OLED prietaisas, kurio EQE siekė 16,4 % [14].

Kaip minėta anksčiau, TADF mechanizmas gali būti sustiprinamas erdviškai atskiriant HOMO ir LUMO molekulinės orbitales. Mūsų atveju siekiant sustiprinti DCzIPN molekulės TADF savybes į molekulę tikslingai buvo įterpti Me fragmentai, kurie sąlygojo donorinių karbazolo fragmentų erdvinį išsukimą iš molekulės plokštumos. Toks fragmentų išsukimas mažina HOMO ir LUMO molekulinį

orbitalių sanklotą ir tuo pačiu ΔE_{ST} . Siekiant kiekybiškai įvertinti tokios struktūrinės modifikacijos įtaką, šiame darbe buvo atlikti DCZIPN ir DCZIPNMe tirpalų ir plonų sluoksnių fotofizikinių savybių tyrimai. Taip pat, šių junginių pagrindu liejimo būdu buvo suformuoti mėlyni TADF OLED prototipai bei optimizuotos jų struktūros.

20 paveikslėlyje pavaizduotos dr. Gedimino Kreizos tankio funkcionalo metodu (angl. k. *Density Functional Theory*, DFT) sumodeliuotos HOMO ir LUMO orbitalės. Kaip matyti iš paveikslėlio, HOMO orbitalės yra pasiskirsčiusios ant kraštinių donorinių karbazolo fragmentų, o ant centre esančio izoftalonitrilo fragmento yra lokalizuotos LUMO orbitalės. Taip pat matyti, jog orbitalės yra dalinai persiklojusios ant azoto atomų, jungiančių molekules fragmentus. Dėl šios sanklotos egzistuoja nenulinis osciliatoriaus stipris molekulėje, dėl kurio yra galima spindulinė sužadinių relaksacija [10].

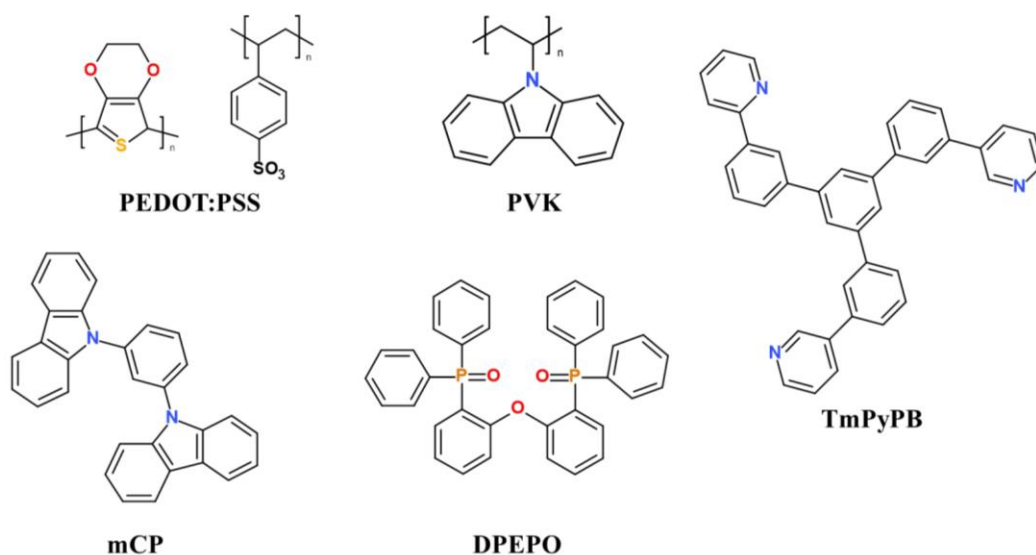


20 pav. DCZIPN ir DCZIPNMe junginių sumodeliuotos HOMO bei LUMO orbitalės.

Lyginant sumodeliuotas molekules tarpusavyje, matyti, jog metilo grupės neturi žymios įtakos molekulių orbitalių pasiskirstymui, tačiau jos keičia molekulių atomų išsidėstymą žemiausioje energijos būsenoje. Dėl metilo grupių karbazolo fragmentai stipriau išsukami iš izoftalonitrilo plokštumos. Šis išsukimas įvertintas apskaičiavus vidutinį kampą tarp donorinių ir akceptorinio fragmentų θ_{DA} . DCZIPN molekulei šis kampas yra 63° , o DCZIPNMe molekulei – 77° . Tai reiškia, jog metilo grupės kuria stipresnę fragmentų atskyrimą DCZIPNMe molekulėje.

Darbe pristatomų OLED formavimui buvo naudojamos PEDOT:PSS ir PVK medžiagos skylių injekcijai ir pernašai. PEDOT:PSS yra tirpi vandenyje, ir pasižymi gana dideliu laidumu (~ 1000 S/m [37]), todėl yra dažnai naudojama OLED formavimui panaudojant liejimo technologiją [47]. Krūvininkų tankis šioje medžiagoje siekia 10^{21} cm⁻³ [37]. Todėl prietaise naudojant šį sluoksnį užtikrinama efektyvi skylių injekcija iš elektrodo. PVK – kitas polimeras skirtas formuoti prietaisą liejimo būdu. PVK nepasižymi ypač geru tirpumu, ir įprastai yra tirpinamas chlorobenzene, todėl atsiranda galimybė ant tokio sluoksnio formuoti kitą, jo neištirpinant [13].

Emisinis sluoksnis buvo sudarytas analogiškai [14] darbui įterpiant tiriamą spindulį į mCP matricą, o skylių ir eksitonų blokavimui bei elektronų pernašai buvo atitinkamai panaudoti sluoksniai iš bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide (DPEPO) ir 1,3,5-tri(m-pyridyl-phenyl) benzene (TmPyPB) medžiagų. Plono LiF ($\sim 0,8$ nm) ir Al (~ 150 nm) sluoksnių kombinacija pasirinkta katodui. OLED formavimui panaudotų medžiagų cheminės struktūros pavaizduotos 21 paveiksle.



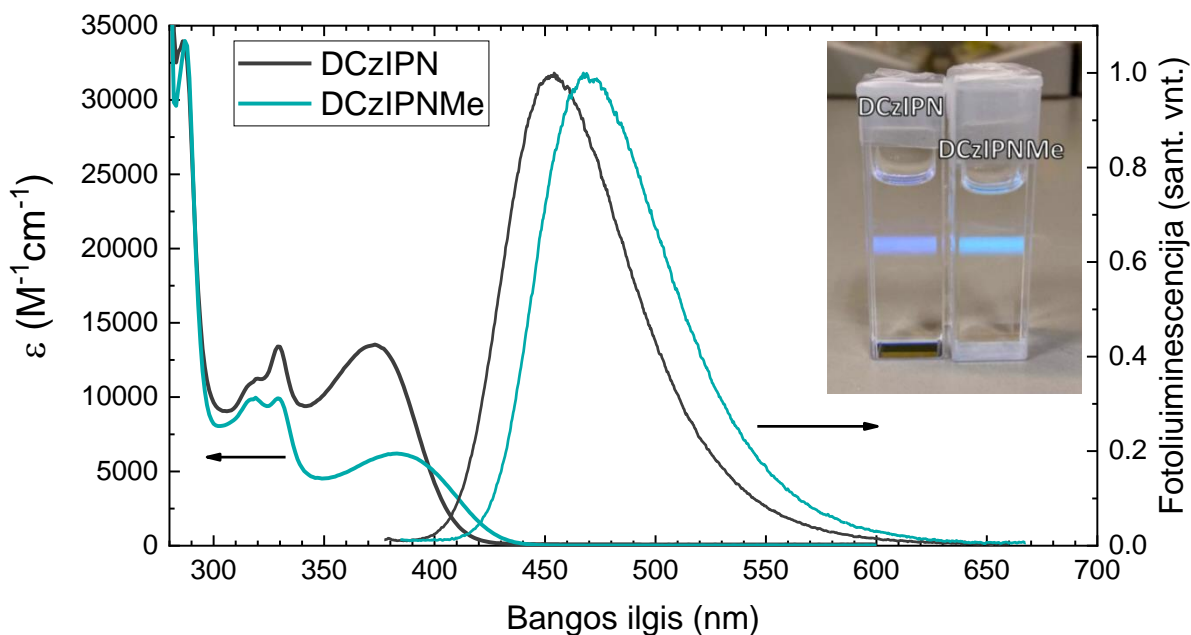
21 pav. OLED formavimui naudojamų medžiagų molekulių cheminės struktūros.

5. Bandinių su DCzIPN ir DCzIPNMe spinduoliais PL savybės

5.1 PL savybės tolueno tirpaluose

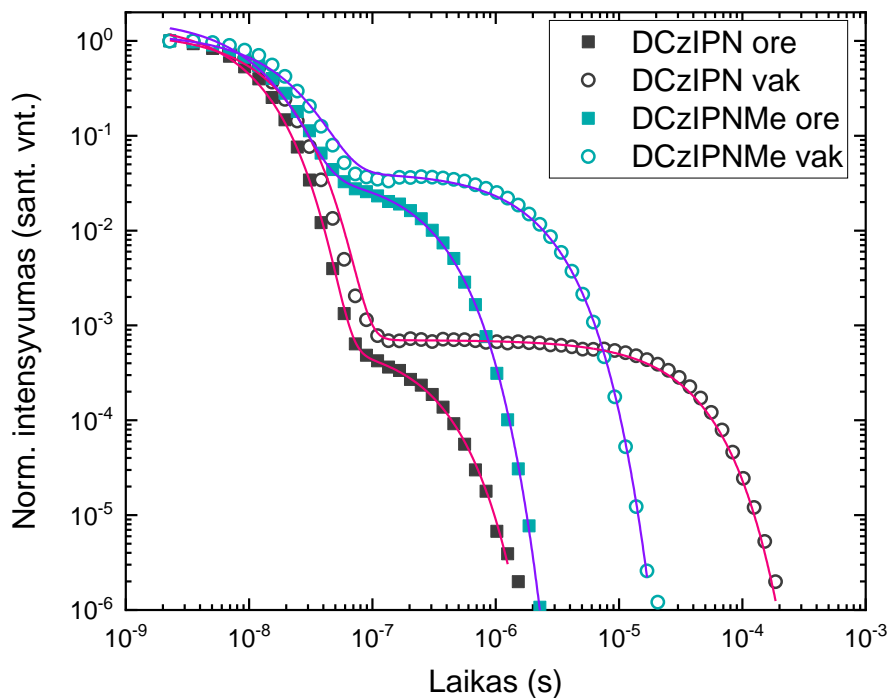
Tyrinėjant medžiagų PL savybes praskiestuose tirpaluose galima išmatuoti pavienių molekulių sugerties ir fotoluminescencijos spektrus išvengiant spinduliuotės reabsorbcijos tirpalo viduje bei molekulių agregatų formavimosi. Tirpaluose spindulio molekulės praktiškai nesąveikauja tarpusavyje, o didžiausią įtaką spinduliuotei daro tirpiklio poliškumas, dėl kurio vyksta solvataciniai procesai ir sužadavimo energijos būsenų persiskirstymai [66]. Dėl tirpiklio ir spindulio molekulių sąveikos, tirpiklio molekulės yra orientuojamos. Jos apsupa sužadintą spindulio molekulę sukurdamos lokalių elektrinį lauką. Dėl šio elektrinio lauko įvyksta spinduliuotės spektro solvatacinis Stokso poslinkis į mažesnių energijų pusę [66]. Tačiau tirpiklio įtaką galima sumažinti tyrimams naudojant mažo poliškumo tirpiklius. Toluenas (TOL) pasižymi ypač mažu poliškumu, šio tirpiklio dipolinis momentas $d = 0,36$ Debajų, o dielektrinė konstanta $\epsilon = 2,39$ [67] (palyginimui vandens $d = 1,87$ Debajų; $\epsilon = 80,1$ [67]). Todėl naudojant tolueno tirpiklį, solvatacija yra minimizuojama.

Siekiant išmatuoti tiriamų molekulių sugerties ir PL spektrus, buvo pagaminti 10^{-5} M koncentracijos TOL tirpalai. Tirpalų sugerties ir PL spektrai pavaizduoti 22 paveikslėlyje. Sugerties spektruose atvaizduotos tirpalų molinių sugerties koeficientų verčių priklausomybės nuo bangos ilgio. Šiuose spektruose matyti ilgos CT sugerties uodegos 400 – 440 nm srityje. Ši sugertis atsiranda dėl molekulėse susiformuojančių CT eksitonų, kai elektronas iš donorinių karbazolų pernešamas į izoftalonitrilo akceptorius. Sugerties ir PL spektrai yra gana platūs ir nepasižymi virpesinėmis struktūromis, kas taip pat sąlygoja, jog stebimi optiniai šuoliai susiję su CT būsenomis [16]. DCzIPN ir DCzIPNMe TOL tirpaluose PL spektrų pločiai ties puse aukščio (angl. k. *full width at half maximum*, FWHM) atitinkamai yra 66,5 nm ir 69,4 nm. Lyginant DCzIPN ir DCzIPNMe sugerties ir PL spektrus, matyti, jog prijungiant Me grupes, CT sugerties pradžia pasislenka per 12 nm, o PL spektro maksimumas – per 17 nm (DCzIPN – 453 nm, DCzIPNMe – 470 nm) į ilgesnių bangų pusę. Taip pat silpnesnė DCzIPNMe sugertis 350 – 440 nm srityje sąlygoja mažesnę CT šuolio osciliatoriaus stiprio vertę. Iš to galima teigti, jog DCzIPNMe molekulė pasižymi silpnesne HOMO ir LUMO orbitalių sanklota bei stipresnėmis CT savybėmis. Analogiškas reiškinys yra pademonstruotas [68] darbe, kur išsukimas sukuriama prie dibenzotiofeno akceptorius prijungus stambesnius donorinius fragmentus, sudarytus iš didesnio karbazolų kiekio.



22 pav. Tiriamų molekulių sugerties ir PL spektrai TOL tirpaluose (10^{-5} M). Taip pat paveikslėlyje įterpta nuotrauka su šiais tirpalais kvarcinėse kiuvetėse žadinamais 405 nm bangos ilgio lazeriu.

Išmatuotos tirpalų spinduliuotės gesimo kreivės – PL kinetikos, ore ir iš tirpalo pašalinus deguonį yra pateiktos 23 paveikslėlyje. Šios charakteristikos išmatuotos kambario temperatūroje. Iš tirpalų deguonis pašalintas „Freeze-pump-thaw“ metodu – užšaldant tirpalą ir iš specialios kiuvetės išsiurbiant orą bei vėl atšildant tirpalą, tai atliekant kelis kartus. Eksperimentiniai rezultatai pavaizduoti kaip atskiri taškai, o kreivės – dviekspontinio gesimo aproksimacijos (31 lygtis). Spinduliuočių gesimo charakteristikose gana aiškiai išskiriami du gesimo mechanizmai – dešimčių nanosekundžių eilės pirminė fluorescencija ir mažesnio intensyvumo mikrosekundžių eilės uždelstoji fluorescencija. Pašalinus deguonį uždelstosios fluorescencijos gesimo trukmė abiejuose tirpaluose išaugo (DCzIPN: $\tau_{DF} = 0,23 \mu\text{s} \rightarrow 29,4 \mu\text{s}$; DCzIPNMe: $\tau_{DF} = 0,22 \mu\text{s} \rightarrow 1,7 \mu\text{s}$). Iš to galima spręsti, jog uždelstoji fluorescencija atsiranda dėl tripletinių sužadinių. Kadangi, kaip minėta anksčiau, spindulio tripletiniai sužadiniai gali sparčiai nugesti nespinduliniu būdu perduodant energiją deguonies molekulei, kurios pagrindinis nesužadintas lygmuo yra tripletinis. Pašalinus šį spartų nespindulinių tripletinių sužadinių gesimo kanalą stebimas uždelstosios fluorescencijos gesimo trukmės pailgėjimas.



23 pav. Sunormuotos tiriamų medžiagų TOL tirpaluose (10^{-5} M) spinduliuotės PL kinetikos ore ir pašalinus deguonį (vak) kambario temperatūroje. Eksperimentiniai duomenys (taškai) yra aproksimuoti dvieksponeščio gesimo dėsnium (kreivės).

1 lentelėje pateiktos spinduliuotės gesimo trukmės, gautos atlikus dvieksponeščio gesimo aproksimaciją, bei santykinės pirminės fluorescencijos (PF) ir uždelstosios fluorescencijos (DF) dalys, atitinkamai – R_{PF} ir R_{DF} . Šios vertės gautos suintegravus PL kinetikas atitinkamuose laikų intervaluose (nuo 0 s iki $\sim 10^{-7}$ s ir nuo $\sim 10^{-7}$ s iki 10^{-3} s) bei šiuos integralus padalinus iš visos charakteristikos integralo. Taip pat 1 lentelėje pateiktos tirpalų PL kvantinio našumo vertės nustatytos ore $\phi_{PL\ ore}$ integruojančios sferos metodu, bei įvertintos bedeguonėje aplinkoje $\phi_{PL\ vak}$. $\phi_{PL\ vak}$ vertės nustatytos atsižvelgus į 23 pav. spinduliuotės charakteristikų integralų santykį ore ir pašalinus deguonį. Pašalinus deguonį suminis spinduliuotės intensyvumas tirpale su DCzIPN spinduliui išaugo 3,64 karto, o DCzIPNMe – 4,41 karto. Padauginus šias vertes iš $\phi_{PL\ ore}$ buvo gautos $\phi_{PL\ vak}$ vertės. Pirminės ir uždelstosios fluorescencijų įtaka tirpalo našumui įvertinta $\phi_{PL\ vak}$ vertes padauginus iš R_{PF} ir R_{DF} , gauti rezultatai (ϕ_{PF} ir ϕ_{DF}) taip pat pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. TOL tirpalų (10^{-5} M) PL kinetikų rezultatai bedeguonėje aplinkoje.

Spinduolis	τ_{PF} , (ns)	τ_{DF} , (μ s)	R_{PF} (sant. vnt.)	R_{DF} (sant. vnt.)	$\phi_{PL\ ore}$, (%)	$\phi_{PL\ vak}$, (%)	ϕ_{PF} (%)	ϕ_{DF} (%)
DCzIPN	12,1	29,4	0,35	0,65	11	40	14,2	25,8
DCzIPNMe	16,1	1,7	0,21	0,79	10	44	9,1	34,9

Išmatuota DCzIPN uždelstosios fluorescencijos gesimo trukmė (29,4 μ s) stipriai skiriasi nuo [14] darbe (kuriame šis spinduolis buvo pirmą kartą pademonstruotas) nurodytos vertės (1,2 μ s). Šiame darbe PL kinetikų matavimai buvo atlikti iki 1 ms vėlinimo delsos po sužadavimo su didelio jautrio iCCD kamera, o tai yra detalesnis matavimas lyginant su [13] darbe atliktu laike koreliuotų pavienių fotonų matavimu atliktu iki 10 μ s vėlinimo delsos po sužadavimo. Todėl tikėtina, jog šiame darbe pademonstruota gesimo trukmė yra tikslesnė.

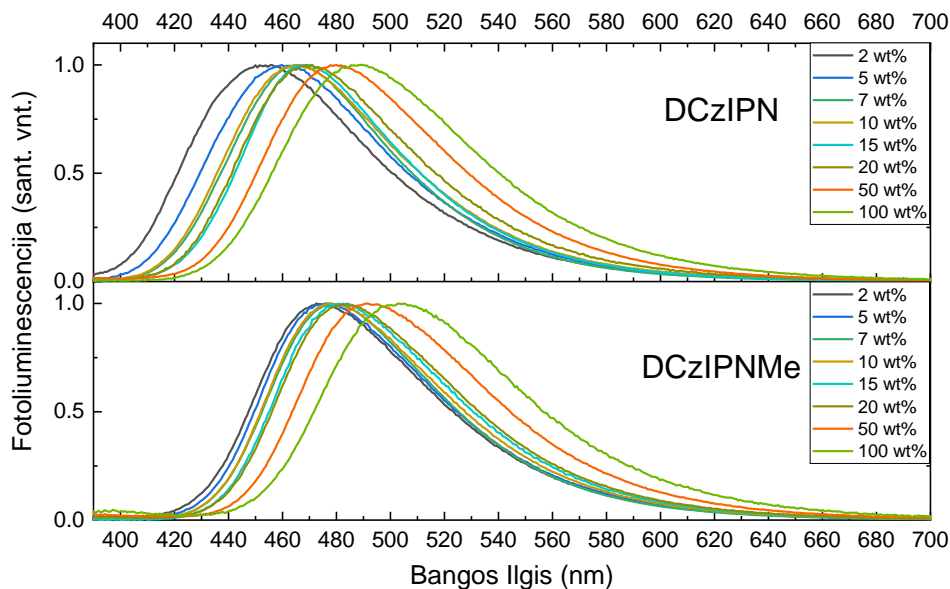
Lyginant DCzIPN ir DCzIPNMe tirpalų rezultatus, matyti, jog dėl Me grupių, prijungtų prie DCzIPN molekulės, uždelstosios fluorescencijos gesimo trukmė sutrumpėja ~ 15 kartų. Taip pat gautas nežymus $\phi_{PL\ vak}$ našumo padidėjimas ir žymus ϕ_{DF} įtakos išaugimas. Iš to galima spręsti, kad Me grupių sukeltas spinduolio fragmentų erdvinis išsukimas didina tripletinių sužadavimų konversijos į singuletinius spartą k_{RISC} . O kadangi k_{RISC} priklauso nuo ΔE_{ST} , k_{RISC} išaugimas parodo, jog ΔE_{ST} modifikuotame junginyje sumažėjo. Siekiant įvertinti šį sumažėjimą ir nustatyti spinduolių PL savybes kietame būvyje, toliau buvo tyrinėjami plonų sluoksnių bandiniai.

5.2 PL savybės plonuose sluoksniuose

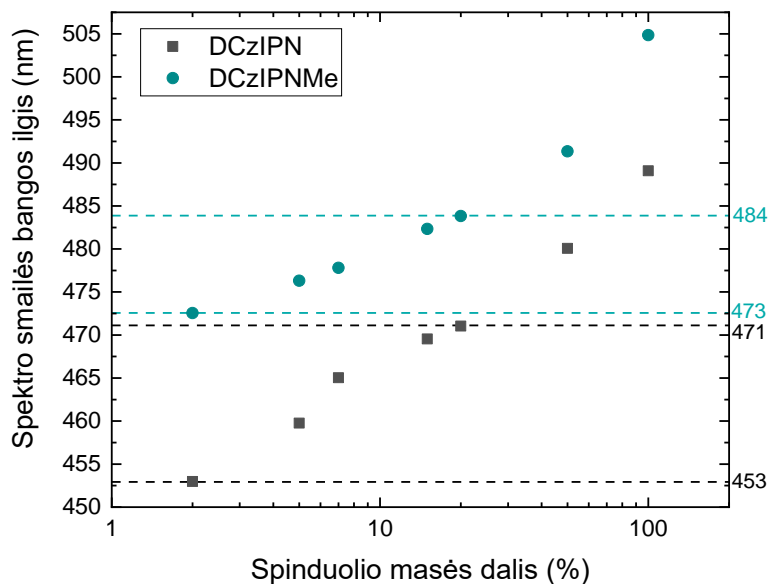
Spinduolių PL savybių tyrinėjimui buvo pasirinkta mCP matrica. mCP pasižymi pakankamai didelėmis sužadavimų energijomis ($S_1 = 3,5$ eV [69]; $T_1 = 2,9$ eV [70]) ir palyginamai aukštomis krūvininkų judrio vertėmis ($\mu > 10^{-4}$ cm²/Vs [71]), todėl gerai tinka mėlynų OLED pritaikymui. Kadangi spinduolių savybės priklauso nuo juos supančios aplinkos, atliekant PL matavimus naudojant šią matricą, nustatytos spinduolių savybės atitinka praktinio pritaikymo šviestuke sąlygas. Taip pat mCP pasižymi fotoluminescencija 335 – 400 nm srityje [72], kuri gerai atitinka spinduolių sugertį (350 – 440 nm), tai sąlygoja, jog yra užtikrinama sparti spindulinė ir nespindulinė (pavyzdžiui, Fiersterio) energijos pernaša iš mCP į spinduolius [7].

Energijos lygmenų pažemėjimas dėl tarpmolekulinės sąveikos taip pat stebimas kietame būvyje. Kadangi TADF molekulių sužadavimas yra CT pobūdžio, jos yra labiau poliškos nei mCP matricos molekulės. Todėl didinant spinduolio kiekį matricoje, mažinamas atstumas tarp spinduolio molekulių

bei sukuriama didesnio poliškumo aplinka. Tai lemia PL spektro poslinkį į ilgesnių bangų pusę. Šis procesas parodytas išmatavus plonų sluoksnių PL spektrus esant skirtingoms DCzIPN ir DCzIPNMe masės dalims mCP matricioje. Išmatuoti spektrai bei jų smailių bangos ilgių priklausomybė spinduolių masės dalies atitinkamai pateikti 24 ir 25 paveikslėliuose.



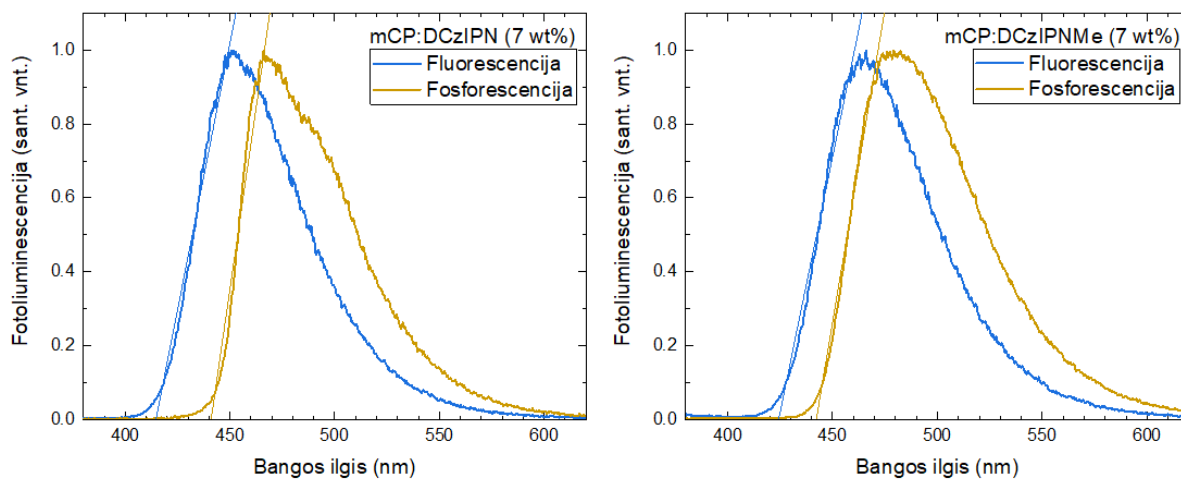
24 pav. Plonų sluoksnių mCP matricioje PL spektrai esant skirtingoms DCzIPN ir DCzIPNMe masės dalims.



25 pav. 24 paveikslėlyje pavaizduotų spektrų smailių bangos ilgių priklausomybė spinduolių masės dalies. Brūkšninėmis linijomis pažymėti spektrų maksimumai esant 2 wt% ir 20 wt% spinduolio masės dalies vertėms.

Sluoksniai su DCzIPNMe pasižymėjo ilgesnio bangos ilgio spinduliuote nei DCzIPN, esant tai pačiai masės daliai. Tačiau didinant spinduolio kiekį nuo 2 wt% iki 20 wt% (vertės aktualios praktiniam panaudojimui) spektrų smailės poslinkis naudojant DCzIPNMe spinduolį buvo pastebimai mažesnis (poslinkis per 11,3 nm) nei DCzIPN (poslinkis per 18,8 nm). Mažesnis spektrų poslinkis naudojant DCzIPNMe spinduolį galėtų būti paaiškintas skirtingu molekulių pakavimusi kietame būvyje. Atsižvelgiant į optimalias sąlygas efektyviai sužadinių pernašai iš matricos į spinduolį bei siekiant kuo mažesnio poliškumo sluoksnyje, tolesniems tyrimams buvo pasirinkti sluoksniai su 7 wt% DCzIPN ir DCzIPNMe masės dalimis.

Toliau atlikti sluoksnių fluorescencijos ir fosforescencijos spektrų bei PL kinetikų matavimai esant skirtingoms temperatūroms. Iš šių matavimų skirtingais būdais buvo įvertintas ΔE_{ST} . 26 paveikslėlyje pavaizduoti tiriamų spinduolių fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai gauti kinetikų matavimo metu 10 K temperatūroje esant atitinkamai 1 ns ir 10 μ s delšai po sužadavimo. Aproximavus šių spektrų mėlynuosius šlaitus trumpesnių bangos ilgių pusėje tiesėmis (angl. k. *onset*) gauti bangos ilgiai, kuriuos konvertavus į fotonų energiją, gautos S_1 ir T_1 lygmenų energijos. Tokiu būdu apytiksliai nustatytos spinduolių sužadinių energijos ir ΔE_{ST} vertės pateiktos 2 lentelėje.



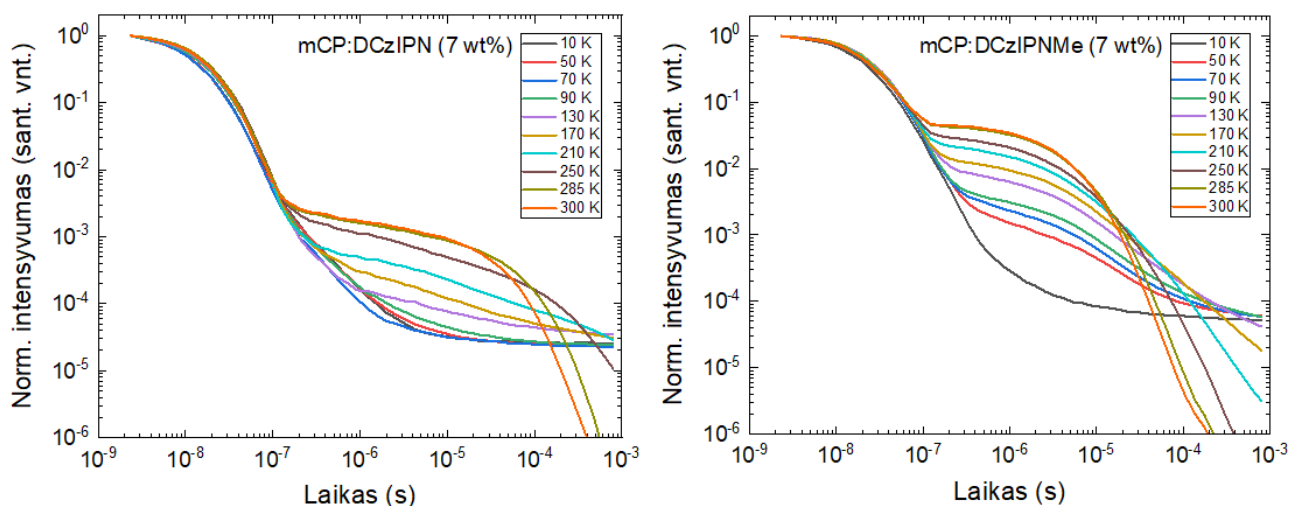
26 pav. Tiriamų sluoksnių fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai 10K temperatūroje.

2 lentelė. Spinduolių plonuose sluoksniuose sužadinių energijos ir ΔE_{ST} vertės pagal FL ir Ph mėlynuosius šlaitus.

Spinduolis	λ_{FL} , nm*	λ_{Ph} , nm*	S_1 , eV	T_1 , eV	ΔE_{ST} , eV
DCzIPN	415	441	2,99	2,81	0,18
DCzIPNMe	424	442	2,92	2,80	0,12

* λ_{FL} ir λ_{Ph} – bangos ilgiai atitinkantys fluorescencijos ir fosforescencijos mėlynuosius šlaitus.

Spinduolių DCzIPN ir DCzIPNMe ΔE_{ST} vertės gautos lyginant fluorescencijos ir fosforescencijos spektrus yra didesnės nei buvo tikėtasi, atsižvelgus į stiprią uždelstosios fluorescencijos įtaką, kuri buvo pamatuota tiriant tirpalus. Tačiau vis tiek DCzIPNMe pasižymėjo mažesniu ΔE_{ST} . Vertinant sužadinių energijas pagal fluorescencijos ir fosforescencijos spektrų maksimumus gaunamos mažesnės ΔE_{ST} vertės bei mažesnis verčių skirtumas, lyginant jas tarpusavyje (DCzIPN $\Delta E_{ST} = 90 \text{ meV}$; DCzIPNMe $\Delta E_{ST} = 70 \text{ meV}$). Siekiant detaliau išanalizuoti RISC procesą, buvo atlikti PL kinetikų matavimai bedeguonėje aplinkoje esant skirtingoms temperatūroms. Išmatuotos charakteristikos pateiktos 27 paveikslėlyje.



27 pav. Sunormuotos tiriamų sluoksnių PL kinetikos bedeguonėje aplinkoje esant skirtingoms temperatūroms.

27 paveikslėlyje matyti, jog pirminės fluorescencijos gesimo trukmė praktiškai nekinta, o uždelstosios fluorescencijos intensyvumas bei sparta didėja kylant temperatūrai. Sluoksniams esant 10 K temperatūros, stebima tik milisekundžių eilės fosforescencija. Uždelstoji fluorescencija pradedama registruoti sluoksniui su DCzIPN spinduoliu esant 130 K temperatūrai (temperatūra atitinka 11 meV energiją), sluoksniui su DCzIPNMe spinduoliu net ties 50 K (arba 4 meV). Be to, bandinyje su DCzIPNMe išmatuotas daugiau nei 10 kartų didesnis uždelstosios fluorescencijos intensyvumas.

Kaip buvo minėta 1.3 skyrelyje, RISC procesas yra aktyvacinis ir eksponentiškai priklauso nuo ΔE_{ST} (7 formulė), todėl siekiant apskaičiuoti ΔE_{ST} galima pasitelkti k_{RISC} spartos priklausomybę nuo temperatūros. [73] darbe pateikta šiek tiek supaprastinta tokios priklausomybės analizė. Tokia analizė panaudota ir šiame darbe. Bendrai k_{RISC} sparta gali būti išreikšta kaip [9]:

$$k_{RISC} = \frac{k_{PF}k_{DF}}{k_{ISC}} \left(\frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{PF}} \right), \quad (33)$$

čia k_{PF} , k_{DF} , k_{ISC} – atitinkamai pirminės, uždelstosios fluorescencijos bei interkombinacinės konversijos spartos. Taip pat, analogiškai 7 formulei, k_{RISC} gali būti išreikšta:

$$k_{RISC} = A * \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right), \quad (34)$$

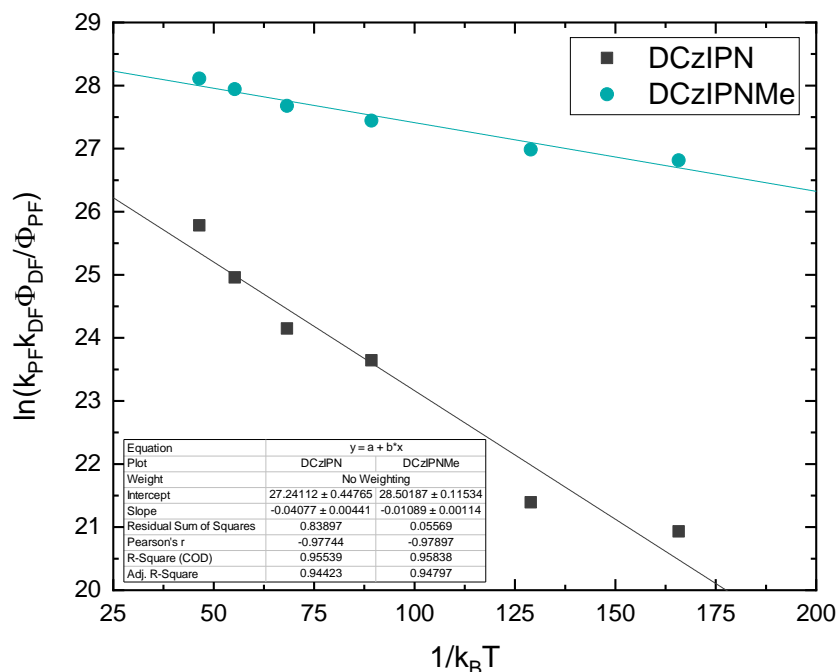
čia A – nežinoma konstanta. 33-tą formulę įstačius į 34-tą, jas galima perrašyti kaip:

$$\ln\left(\frac{k_{PF}k_{DF}\Phi_{DF}}{\Phi_{PF}}\right) = \ln(A) - \frac{\Delta E_{ST}}{k_B T} + \ln(k_{ISC}). \quad (35)$$

Tokiu būdu galima nustatyti ΔE_{ST} pagal Arenijaus priklausomybę apskaičiuojant tiesės polinkį, o A ir k_{ISC} vertės gali būti nežinomos, kadangi jos nepriklauso nuo temperatūros [73]. k_{PF} , k_{DF} spartos išreiškiamos žinant PF ir DF gesimo trukmes bei įtaką visam našumui:

$$k_{PF} = \frac{\Phi_{PF}}{\tau_{PF}}; \quad k_{DF} = \frac{\Phi_{DF}}{\tau_{DF}}. \quad (36)$$

Sluoksnių $\phi_{PL\text{vak}}$ buvo įvertinti pasinaudojant integruojančią sferą įprastomis aplinkos sąlygomis, bei matuojant PL intensyvumo išaugimą sluoksnius patalpinus į kriostatą ir šį išvakuumavus. PF ir DF spinduliuočių gesimo trukmės ir našumai gauti tokiu pačiu būdu kaip ir nagrinėjant TOL tirpalų spinduliuotės gesimo charakteristikas. 28 paveikslėlyje atvaizduota 35 formule aprašyta priklausomybė Arenijaus grafike. 3 lentelėje pateiktos minėtos vertės apskaičiuotos pasinaudojus spinduliuotės gesimo charakteristikomis kambario temperatūroje (300 K).



28 pav. 35 formule aprašytos priklausomybės Arenijaus atvaizdavimas 70 – 250 K temperatūrų intervale, tiriamų spinduolių ΔE_{ST} vertei nustatyti.

3 lentelė. Tiriamų spinduolių mCP matricoje (7 wt%) PL kinetikų analizės rezultatai.

Spinduolis	τ_{PF} (ns)	τ_{DF} (μ s)	Φ_{PL} vak (%)	Φ_{PF} (%)	Φ_{DF} (%)	k_{PF} (s^{-1})	k_{DF} (s^{-1})	ΔE_{ST} (meV)	k_{RISC} (s^{-1})
DCzIPN	14,2	36,5	51	13	38	$9,15 \cdot 10^6$	$1,04 \cdot 10^4$	41	$1,07 \cdot 10^5$
DCzIPNMe	21,9	4,3	74	9	65	$4,11 \cdot 10^6$	$1,51 \cdot 10^5$	11	$1,91 \cdot 10^6$

Iš Arenijaus priklausomybės nustatytos ΔE_{ST} vertės geriau paaiškina uždelstosios fluorescencijos aktyvacijos tendenciją, pavaizduotą 27 paveikslėlyje ir labiau atitinka DCzIPN vertes rastas literatūroje ($\Delta E_{ST} = 50$ meV [14]). Atsižvelgiant į išsamesnį TADF modelį, aprašytą 1.3 skyrelio pabaigoje, galima teigti, jog tiriamų spinduolių 3CT , 3LE ir 1CT energijos lygmenų išsidėstymas yra palankus RISC procesui vykti ties žemesnėmis temperatūromis nei užduoda energijų tarpas, nustatytas išmatavus fluorescencijos ir fosforescencijos spektrus (26 pav.).

Lyginant plonų sluoksnių (3 lentelė) ir tirpalų (1 lentelė) PL savybes matyti, jog spinduliuotės gesimo trukmės pailgėja. Taip įvyksta todėl, kad kietame būvyje yra prislopunami molekulių virpesiai ir tokiu būdu sumažinama nespindulinė sužadinių relaksacija. Dėl tos pačios priežasties stebimas

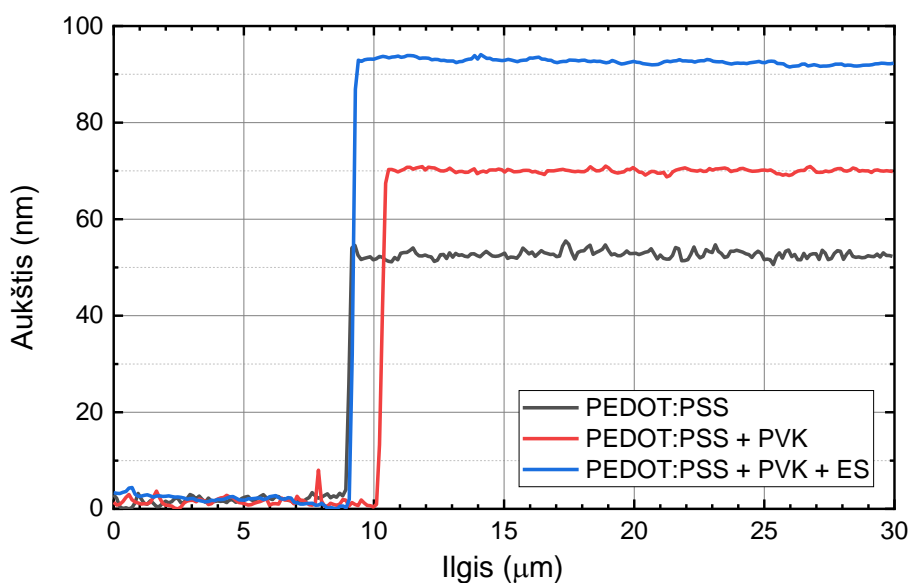
$\phi_{\text{PL vak}}$ verčių išaugimas. Taip pat išauga uždelstosios fluorescencijos įtaka spinduliuotės našumui (DCzIPN Φ_{DF}/Φ_{PF} santykis yra 2,9, DCzIPNMe – 7,2).

Apibendrinant tirpalų ir plonų sluoksnių su TADF spinduoliais PL matavimų rezultatus, galima teigti, jog prie DCzIPN prijungus metilo grupes, jų sukeltas erdvinis molekulės donorinių fragmentų išsukimas iš plokštumos sustiprino TADF molekulės CT savybes. Tokiu būdu buvo sumažintas molekulės sužadinių energijų tarpas ΔE_{ST} . Dėl susilpnėjusio osciliatoriaus stiprio ~2 kartus sumažėjo pirminės fluorescencijos sparta, tačiau taip pat ~18 kartų išaugo RISC proceso sparta ir ~15 kartų – uždelstosios fluorescencijos sparta. Šie PL pokyčiai lėmė, jog mCP:DCzIPNMe (7 wt%) sluoksniai pasižymėjo santykinai didesniu PL kvantiniu našumu ($\phi_{\text{PL vak}} = 74\%$), lyginant su analogiškais mCP:DCzIPN (7 wt%) sluoksniais ($\phi_{\text{PL vak}} = 51\%$). Toliau tokios sudėties sluoksniai buvo panaudoti šviestukų prototipų gamyboje.

6. Liejimo būdu suformuotų OLED charakterizavimo rezultatai ir jų aptarimas

6.1 Suformuotų sluoksnių analizė

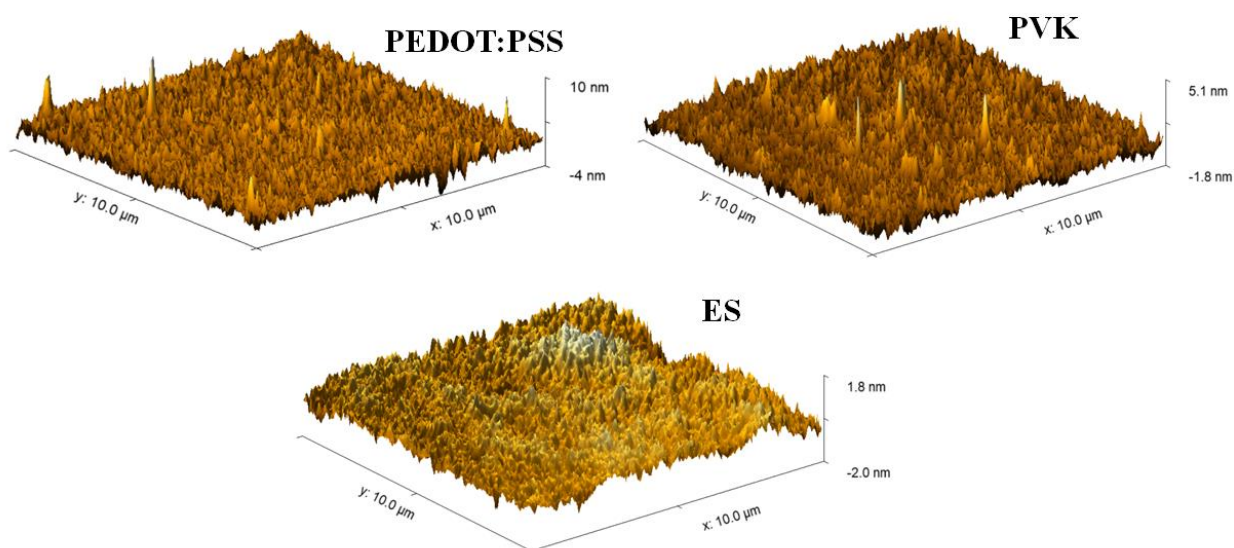
Šiame darbe pristatomų OLED skylių injekcijos (PEDOT:PSS), skylių pernašos (PVK) ir emisinis (ES) sluoksniai buvo pagaminti liejimo ant besisukančio padėklo būdu. Dėl ortogonalinių tirpiklių, kurie tirpintų vieną organinę medžiagą neturėdami įtakos anksčiau suformuotiems sluoksniams, tokios kiti sluoksniai buvo suformuoti šiluminio garinimo vakuume būdu. Prieš formuojant OLED buvo atlikti plonų sluoksnių morfologijos tyrimai. Pirmame etape buvo optimizuoti pavienių sluoksnių storiai, sluoksnius formuojant iš skirtingų koncentracijų tirpalų ant stiklinių padėklų (atsižvelgiant į anksčiau aprašytą liejimo ant besisukančio padėklo teoriją). Atradus optimalias koncentracijas, sluoksniai suformuoti vienas ant kito. 29 paveikslėlyje pavaizduoti skirtingų sluoksnių kombinacijų profiliai išmatuoti atominės jėgos mikroskopu. Pirmame ~10 mikrometrų ruože išmatuota padėklo padėtis, pagal kurią galima nustatyti absoliučią organinio sluoksnio storio vertę. ES struktūra buvo pasirinkta tokia pati, kaip ir sluoksnių nagrinėtų PL tyrimuose – mCP:DCzIPN (7 wt%) arba mCP:DCzIPNMe (7 wt%).



29 pav. Atominės jėgos mikroskopu išmatuotų organinių sluoksnių skerspjūviai.

20 nm storio PVK sluoksnis suformuotas iš 8 mg/mL chlorbenzeno tirpalo, o 20 nm emisinis sluoksnis – iš 3 mg/mL chloroformo-cikloheksano tirpalų mišinio (padėklo sukimosi greitis buvo pastovus – 2000 RPM). Buvo nustatyta, jog chloroformo-cikloheksano (1:4) tirpalų mišinio pakako visiškai ištirpinti ES medžiagas, tačiau toks mišinys netirpino PVK sluoksnio. 50 nm PEDOT:PSS sluoksnis suformuotas iš gamintojo paruošto vandeninio tirpalo (Al 4083 PEDOT:PSS) (esant 5000 RPM padėklo sukimosi greičiui).

30 paveikslėlyje pavaizduoti sluoksnių paviršiai, iš kurių nustatytos vidutinio standartinio (angl. k. *root mean square*, RMS) šiurkštumo R_{RMS} vertės nurodytos 4 lentelėje. Taip pat lentelėje pateiktos vidutinės kombinuotų sluoksnių storio vertės h_{vid} . Vertėtų atkreipti dėmesį, jog 30 paveikslėlyje pavaizduotų paviršių masteliai yra skirtingi. Mažesnės už 1 nm vidutinio šiurkštumo vertės parodo, jog pasiektas pakankamai geras medžiagų tirpumas užtikrinantis tolygius sluoksnius. Taip pat mažas šiurkštumas lemia mažesnę paviršinių defektų kiekį ir sąlygoja geresnes elektrines savybes OLED prietaisuose [61].



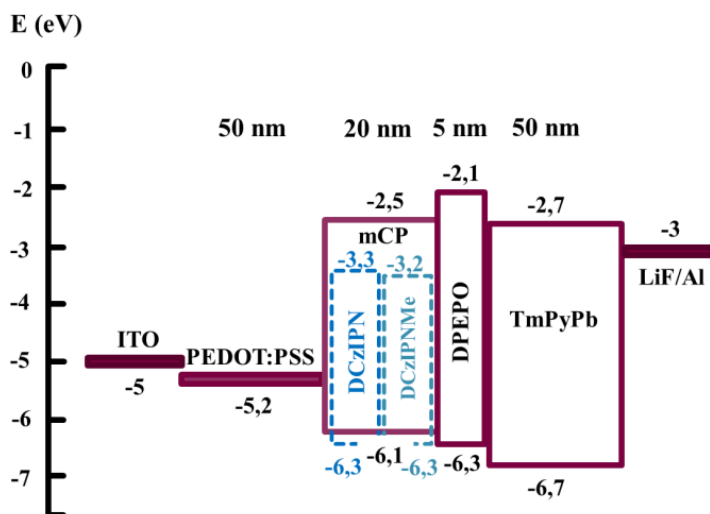
30 pav. Atominės jėgos mikroskopu išmatuotų organinių sluoksnių paviršiai.

4 lentelė. Organinių sluoksnių morfologijos analizės rezultatai.

Sluoksniai	h_{vid} , nm	R_{RMS} , nm
PEDOT:PSS	50,2	0,853
PEDOT:PSS + PVK	69,2	0,475
PEDOT:PSS + PVK + ES	90,5	0,377

6.2 Pirmosios OLED serijos charakteristikos

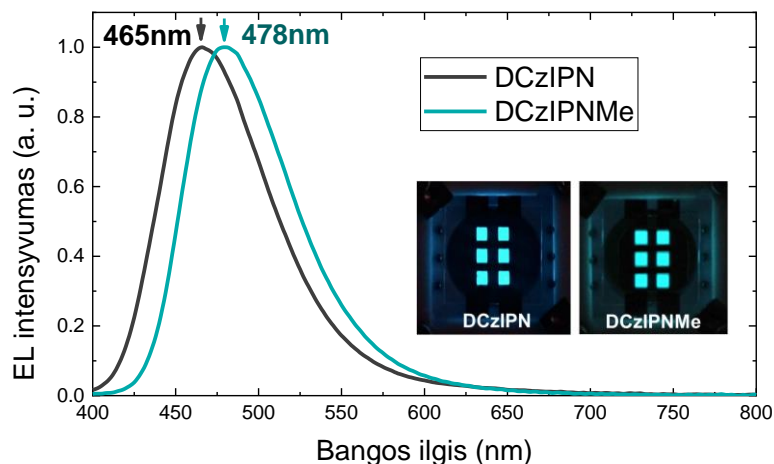
Siekiant palyginti skirtingų spinduolių savybes OLED prietaise, buvo pagaminti vienodos struktūros prototipai. Formuojant pirmosios serijos šviestukus siekta kuo paprastesnės struktūros, todėl liejimo būdu buvo suformuoti tik skylių injekcijos ir emisiniai sluoksniai. Pirmosios serijos OLED struktūra: [ITO/ PEDOT:PSS (50 nm)/ EML (30 nm)/ DPEPO (5 nm)/ TmPyPB (50 nm)/ LiF (0.8 nm)/ Al]. EML buvo sudarytas iš mCP:DCzIPN (7 wt%) arba mCP:DCzIPNMe (7 wt%) sluoksnių. OLED prototipų energijos lygmenų diagrama pateikta 31 paveikslėlyje.



31 pav. Suformuotų OLED prototipų energijų diagrama. Skaičiais nurodytos medžiagų HOMO ir LUMO vertės ir elektronų išlaisvinimo darbai, viršuje nurodyti sluoksnių storiai.

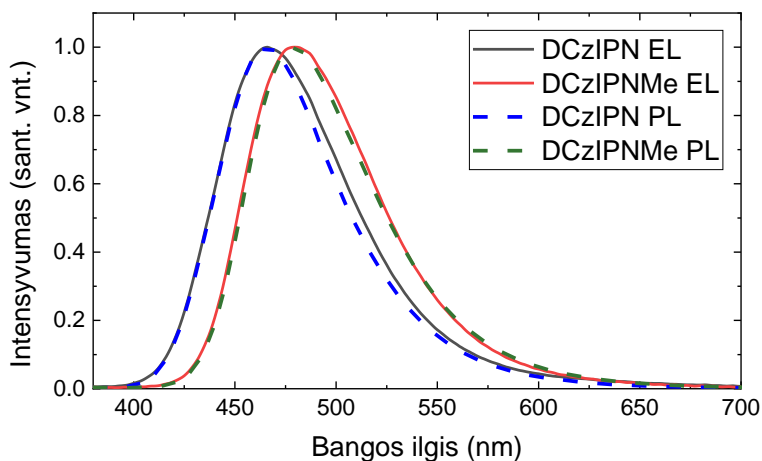
31 paveikslėlyje nurodytos prietaiso gamybai naudojamų medžiagų energijos lygmenų vertės yra paimtos iš literatūros (mCP [71], DCzIPN [74], DPEPO [75], TmPyPB [7]). Taip pat buvo padaryta prielaida, jog HOMO energijos lygmuo DCzIPN ir DCzIPNMe medžiagose yra vienodas, o LUMO lygmuo apskaičiuotas prie HOMO lygmens vertės pridėjus S_1 energiją, gautą atlikus PL spektrų analizę (2 lentelė).

Elektronų pernašos sluoksnis ir matrica pasižymi palyginamai aukštomis T_1 energijos vertėmis: mCP $T_1 = 2,9$ eV [7], DPEPO $T_1 = 3$ eV [7]. Naudojant šias medžiagas siekta lokalizuoti tripletinius sužadinius TADF spinduolių molekulėse, kurių išmatuota tripletinio sužadavimo energija $T_1 = 2,8$ eV. Pagamintų prietaisų nuotraukos ir elektroluminescencijos (EL) spektrai pateikti 32 paveikslėlyje.

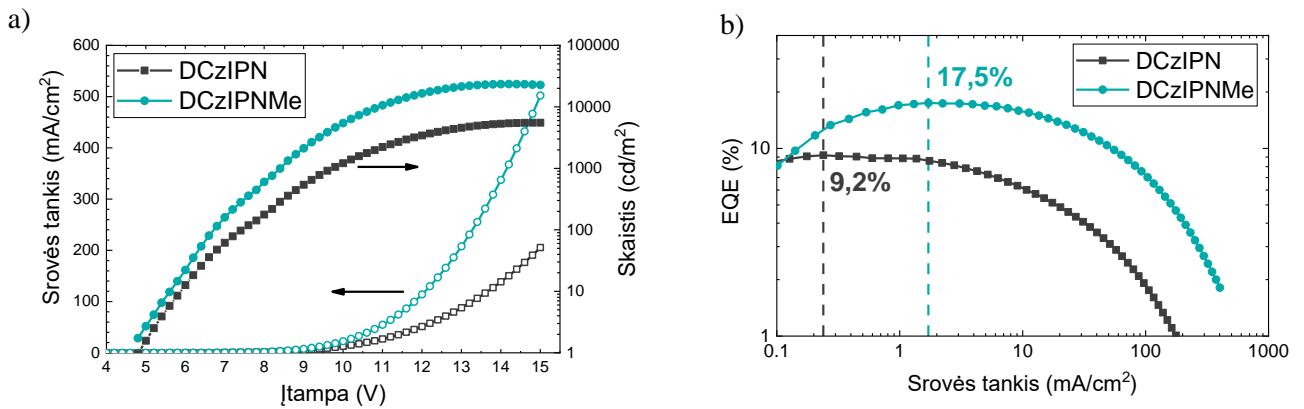


32 pav. Pagamintų OLED elektroluminescencijos (EL) spektrai bei įterptos nuotraukos. Rodiklėmis pažymėtos spektrų smailės.

Pagamintų OLED prototipų su DCzIPN ir DCzIPNMe spinduoliais elektroluminescencijos spektrai gerai atitiko mCP:DCzIPN (7 wt%) arba mCP:DCzIPNMe (7 wt%) PL spektrus (33 pav.). Tai parodo, jog OLED prietaisuose nevyksta spinduolių degradacija ir nėra stebima spinduliuotė iš molekulinų kompleksų. Kaip ir tikėtasi, buvo gauta, jog OLED su DCzIPN spinduoliu pasižymėjo mėlynesne spinduliuote (vyraujantis bangos ilgis $\lambda_{max} = 465 \text{ nm}$), nei prietaisas su DCzIPNMe spinduoliu ($\lambda_{max} = 478 \text{ nm}$). 34 paveikslėlyje pateiktos OLED voltamperinės charakteristikos, skaisčio verčių priklausomybės nuo įtampos bei EQE priklausomybė nuo srovės tankio. Brūkšninėmis linijomis pažymėtos didžiausios šviestukų išorinio kvantinio našumo vertės ir kiti parametrai pateikti 5 lentelėje.



33 pav. Tiriamų spinduolių fotoluminescencijos (PL) ir elektroluminescencijos (EL) spektrai mCP matricioje esant 7 wt% koncentracijai.



34 pav. Pirmosios serijos OLED prototipų išspinduliuoto skaisčio priklausomybės nuo įtampos ir voltamperinės charakteristikos (a), išorinio kvantinio našumo priklausomybės nuo elektros srovės tankio (bei pažymėtos maksimalios vertės) (b).

5 lentelė. Pirmosios serijos OLED prototipų pagrindiniai parametrai.

Spinduolis	λ_{max} (nm)	U_{on} (V)	EQE_{max} , (%)	EQE_{1000cd/m^2} (%)	L_{max} , (cd/m^2)
DCzIPN	465	4,8	9,2	6	5515
DCzIPNMe	478	4,6	17,5	16,8	22730

Iš rezultatų matyti, jog OLED su DCzIPNMe pasižymėjo beveik 2 kartus didesniais maksimalaus išorinio kvantinio našumo bei ~4 kartus didesniais pasiekto maksimalaus skaisčio vertėmis. Taip pat OLED su metilo grupėmis modifikuotu spinduoliu pasižymėjo mažesniu našumo nuokryčiu (angl. k. *EQE roll-off*). Prietaiso su DCzIPNMe spinduoliu išorinio kvantinio našumo vertės esant 1000 cd/m^2 (vertė aktuali praktiniam pritaikymui) skaisčiui (EQE_{1000cd/m^2}) sumažėjo tik 4 % lyginant su didžiausia verte. Kaip minėta anksčiau, našumo nuokrytis esant stiprių sužadinių sąlygoms stipriai priklauso nuo tripletinių eksitonų anihiliacijos proceso. Kadangi modifikuotoje molekulėje tripletinių eksitonų konversijos į singuletinius (RISC) sparta yra apie 18 kartų didesnė, tripletinių eksitonų anihiliacija vyksta silpniau.

Šviestukų EQE_{max} vertes taip pat galima įvertinti pagal EQE skaičiavimo formulę (19), naudotą 2.3 skyrelyje. Atsižvelgiant į išmatuotas spinduolių ϕ_{PL} vertes ir laikant, jog prietaiso krūvio balanso rodiklis lygūs 1, o šviesos ištrūka apsprendžiama stiklo lūžio rodiklio vertės, gaunami tokie rezultatai:

$$EQE (DCzIPN) \approx \frac{1}{2 * 1,51^2} * 1 * 1 * 0,51 = 0,112 \rightarrow 11,2 \% \quad (37)$$

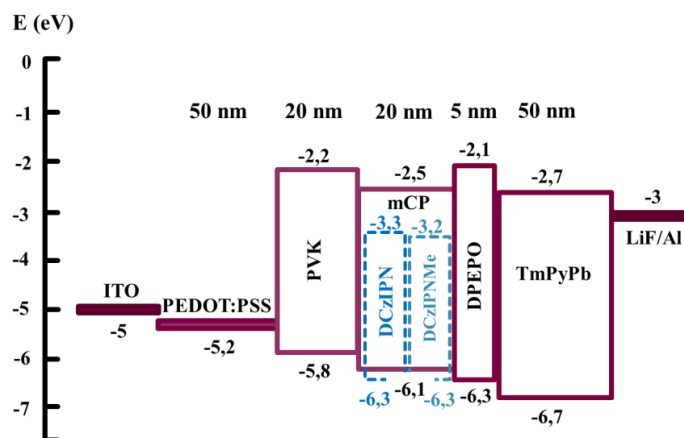
$$EQE (DCzIPNMe) \approx \frac{1}{2 * 1,51^2} * 1 * 1 * 0,74 = 0,163 \rightarrow 16,3 \% \quad (38)$$

Tokiu būdu apskaičiuotos vertės gana gerai koreliuoja su eksperimentų metu išmatuotomis didžiausiomis EQE vertėmis. Nedideli nesutapimai gali būti dėl to, kad nėra detalai nagrinėjama šviesos ištrūka iš prietaisų. Be to, elektrinis organinio puslaidininkio sužadinimas nėra visiškai tapatus optiniam sužadinimui. Esant optiniam sužadinimui, spartaus optinio šuolio metu, iš S_0 lygmens sugeneruojami tik singuletiniai eksitonai, kurie toliau per ISC ir RISC procesus gali virsti tripletiniais, o po to – vėl singuletiniais. Elektrinio sužadinimo metu sugeneruojami 25 % singuletinių ir 75 % tripletinių eksitonų, todėl OLED vidiniai kvantiniai našumai gali skirtis nuo atskiro emisinio sluoksnio ϕ_{PL} vertės [76].

Pirmosios serijos OLED pasižymėjo gana aukšta įsijungimo įtampa (virš 4,6 V). Tai galėjo atsirasti dėl sudaromo palyginamai didelio energijos barjero tarp PEDOT:PSS išlaisvinimo darbo ir emisinio sluoksnio LUMO vertės. Šis barjeras (siekiantis 1 eV) sunkina skylių injekciją į emisinį sluoksnį [7]. Be to didelė dalis spinduliniu būdu galinčių relaksuoti sužadinimų yra nugesinama, kadangi PEDOT:PSS neturi didelės energijos S_1 , T_1 lygmenų, kurie lokalizuotų eksitonus emisiniame sluoksnyje [77].

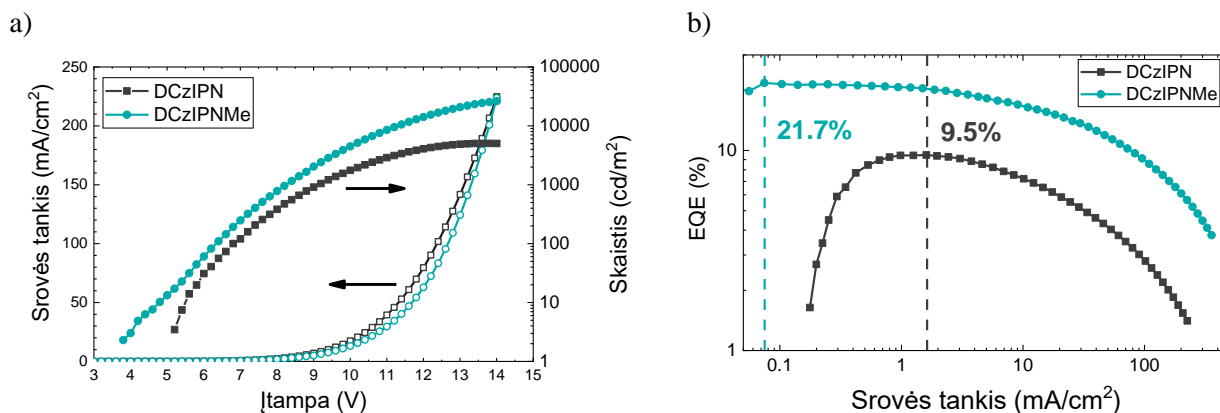
6.3 Antrosios OLED serijos charakteristikos

Siekiant pagerinti skylių injekciją, į antrosios serijos OLED struktūrą buvo įtrauktas skylių transporto sluoksnis – PVK. Pilna OLED struktūra pateikta 35 paveikslėlyje.



35 pav. Antrosios serijos OLED prototipų energijų diagrama. Skaičiais nurodytos medžiagų HOMO ir LUMO vertės ir elektronų išlaisvinimo darbai, viršuje nurodyti sluoksnių storiai.

Pridėtas skylių transporto sluoksnis padalina energijos barjerą skylėms į dvi apytiksliai lygias dalis, todėl tikėtina, jog pagerėja skylių injekcija į emisinį sluoksnį [7,77,78]. Be to, kaip matyti iš energijos lygmenų diagramos (35 pav.), šiek tiek aukštesnis PVK HOMO lygmuo gali atlikti elektronų blokavimo funkciją. Antrosios serijos OLED charakteristikos pateiktos 36 paveikslėlyje, o pagrindiniai parametrai – 6 lentelėje. Pridėjus PVK sluoksnį nebuvo pastebėta pokyčių EL spektruose.



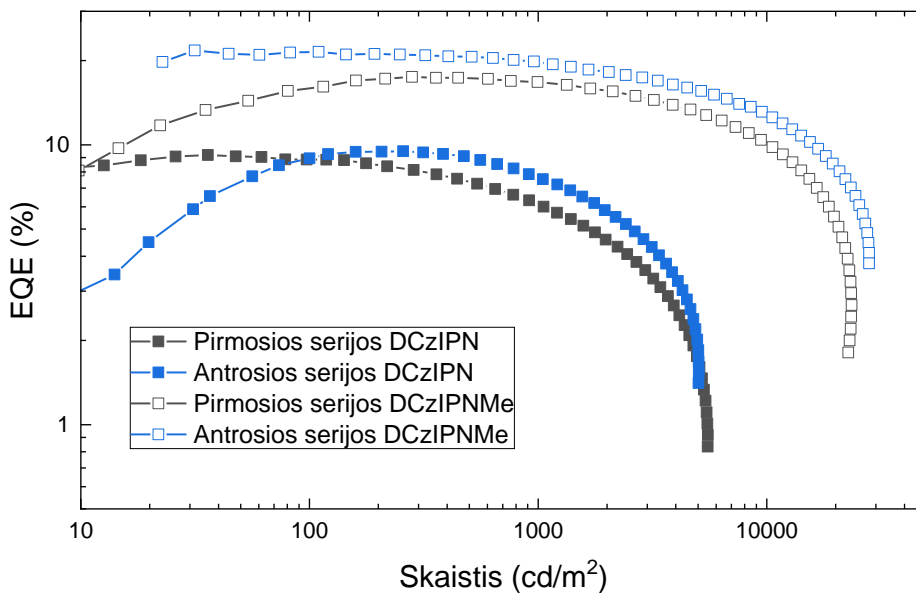
36 pav. Antrosios serijos OLED prototipų išspinduliuoto skaičiaus priklausomybės nuo įtampos ir voltamperinės charakteristikos (a), išorinio kvantinio našumo priklausomybės nuo elektros srovės tankio (bei pažymėtos maksimalios vertės) (b).

6 lentelė. Antrosios serijos OLED prototipų pagrindiniai parametrai.

Spinduolis	λ_{max} (nm)	U_{on} (V)	EQE_{max} , (%)	EQE_{1000cd/m^2} (%)	L_{max} , (cd/m^2)
DCzIPN	465	5	9,5	7,5	5038
DCzIPNMe	478	3,8	21,7	19,4	26278

Pridėjus PVK sluoksnį sumažėjo maksimalaus pratekėjusio srovės tankio vertės (lyginant su pirmosios serijos OLED). Tai galėjo įvyti dėl mažo PVK krūvininkų judrio [77] arba dėl padidinto OLED storio. Prietaiso su DCzIPNMe spinduoliu įsijungimo įtampa sumažėjo iki 3,8 V, o išorinis kvantinis našumas išaugo iki 21,7 %. Galima teigti, jog pridėjus PVK sluoksnį buvo pagerinta skylių injekcija ties mažesnėmis įtampos vertėmis. Be to, mažesnis PVK laidumas apribojo skylių patekimą į emisinį sluoksnį esant didesnėms įtampos vertėms, todėl skylės buvo efektyviau išnaudotos spinduliniu būdu. OLED su DCzIPN spinduoliu savybėms PVK sluoksnis turėjo mažai įtakos. Galimai su šiuo spinduoliu buvo pasiekta OLED našumo riba.

Siekiant lengviau įvertinti išorinio kvantinio našumo nuokrytį didinant sužadinimo intensyvumą, 37 paveikslėlyje pavaizduoti iki šiol aptartų pirmosios ir antrosios OLED EQE priklausomybė nuo išspinduliuoto skaisčio.

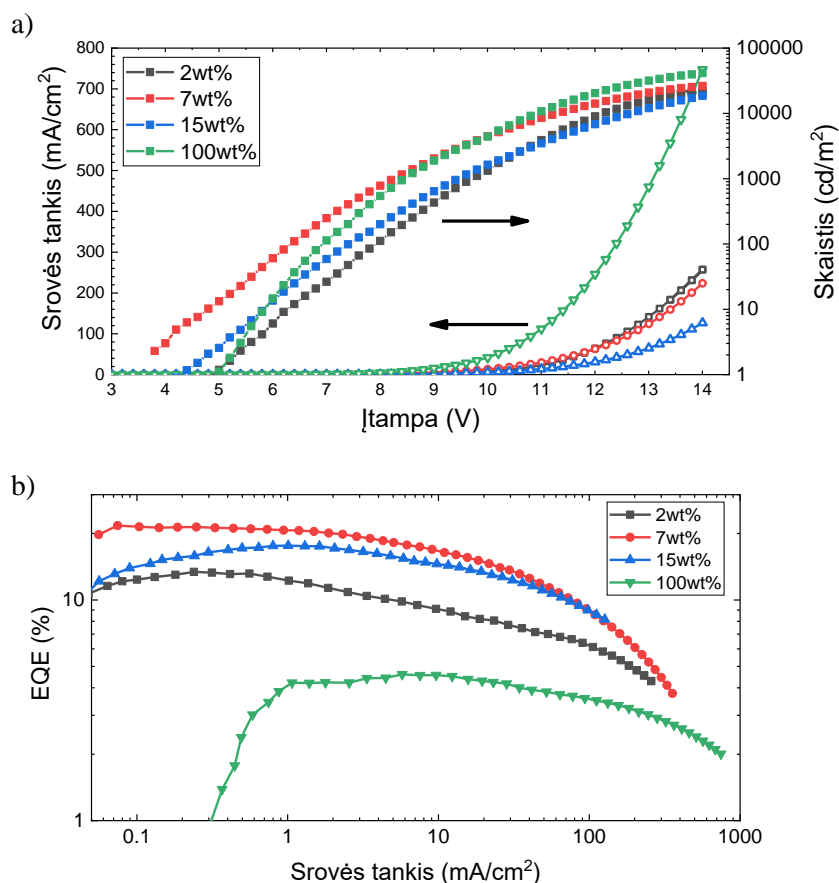


37 pav. Pirmosios ir antrosios OLED serijų prietaisų EQE priklausomybė nuo išspinduliuoto skaisčio.

Iš paveikslėlio matyti, jog OLED su modifikuotu spinduoliu pasižymi ne tik apytiksliai 2 kartus didesniu išoriniu kvantiniu našumu, bet ir didesniu EQE stabilumu. Prietaiso su DCzIPNMe spinduoliu emisiniame sluoksnyje našumo vertės sumažėja iki pusės maksimalios ties $\sim 12900 \text{ cd/m}^2$, o analogiška OLED su DCzIPN spinduoliu – ties $\sim 2900 \text{ cd/m}^2$. Kadangi šiame darbe labiau aktuali naujojo spinduolio DCzIPNMe analizė, tolesni darbai atlikti tik su juo.

6.4 Trečiosios OLED serijos charakteristikos

Siekiant patikrinti ar spinduolio koncentracija emisiniame sluoksnyje yra optimali buvo pagaminta trečioji OLED serija varijuojant DCzIPNMe koncentraciją. Prietaisų struktūra pasirinkta analogiška antrajai serijai - [ITO/ PEDOT:PSS (50 nm)/PVK (20 nm)/ EML (30 nm)/ DPEPO (5 nm)/ TmPyPB (50 nm)/ LiF (0.8 nm)/ Al]. Emisinius sluoksnius skirtinguose OLED sudarė mCP:DCzIPNMe (2 wt%), mCP:DCzIPNMe (15 wt%) ir grynas DCzIPNMe sluoksnis. Šių prietaisų charakteristikos pateiktos 38 paveikslėlyje. Palyginimui taip pat į paveikslėlius pridėtas antrosios serijos OLED su mCP:DCzIPNMe (7 wt%) emisiniu sluoksniu. Pagrindiniai trečiosios serijos OLED parametrai pateikti 7 lentelėje.



38 pav. Trečiosios serijos OLED prototipų išspinduliuoto skaisčio priklausomybės nuo įtampos ir voltamperinės charakteristikos (a), išorinio kvantinio našumo priklausomybės nuo elektros srovės tankio (b). Legendose nurodytos spinduolio koncentracijos emisiniame sluoksnyje, 100 wt% – grynas DCzIPNMe sluoksnis.

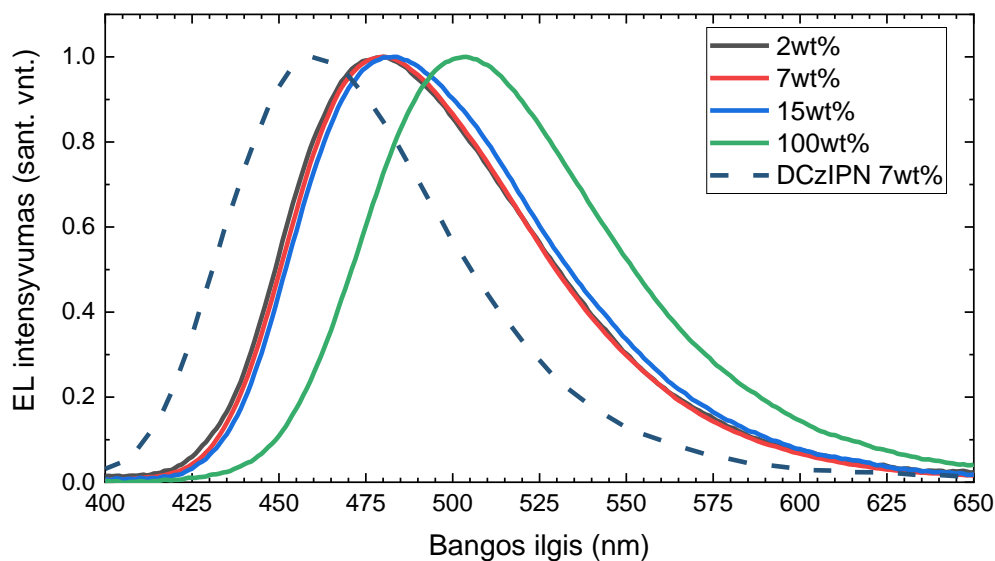
7 lentelė. Trečiosios serijos OLED prototipų pagrindiniai parametrai.

DCzIPNMe koncentracija (wt%)	λ_{max} (nm)	U_{on} (V)	EQE_{max} (%)	EQE_{1000cd/m^2} (%)	L_{max} (cd/m ²)
2	478	5	13,4	9,8	22366
7	478	3,8	21,7	19,4	26278
15	484	4,4	17,6	16,2	18575
100	504	5	4,6	4,6	41395

Emisiniuose sluoksniuose sudarytuose iš matricos ir spinduolio yra sukuriami krūvininkų pagavimo ir rekombinacijos centrai, todėl srovės tankio vertės šiuose OLED stipriai sumažėja, o

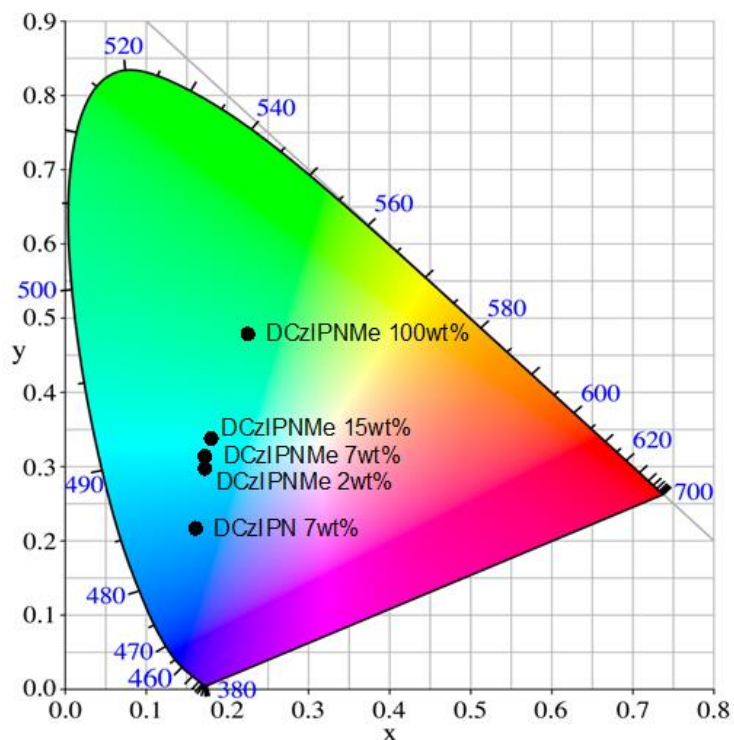
mažiausios vertės stebimos prietaise, kurio emisiniame sluoksnyje į matricą įterptas didžiausias spinduolio kiekis – mCP:DCzIPNMe (15 wt%) [79].

Atsižvelgiant į maksimalius našumus, gauta, jog trečiosios serijos OLED našumai (38 pav. b) neviršijo prietaiso su mCP:DCzIPNMe (7 wt%) emisiniu sluoksniu maksimalaus EQE (21,7 %). Dėl didelio srovės tankio bei spinduliuotės spektro labiau artimo žmogaus akies jautrio funkcijai OLED su grynu DCzIPNMe emisiniame sluoksnyje maksimalaus skaisčio vertė viršijo 40000 cd/m². 38 paveikslėlyje pateikti OLED EL spektrai. Palyginimui į 39 pav. taip pat įdėtas OLED su DCzIPN spinduoliu EL spektras.



39 pav. OLED su skirtingomis DCzIPNMe koncentracijomis emisiniame sluoksnyje EL spektrai. Palyginimui į paveikslėlį įdėtas OLED su DCzIPN spinduoliu EL spektras (pažymėtas brūkšninėmis linijomis).

Keičiant spinduolio koncentraciją taip pat kito aplinkos poliškumas emisiniame sluoksnyje. Dėl šio pokyčio buvo stebimas spektro kitimas – didinant spinduolio koncentraciją spinduliuotės spektras slinkosi į ilgesnių bangos ilgių pusę (39 pav.). Todėl kito OLED spinduliuotės spalva. Šis pokytis kiekybiškai įvertintas apskaičiavus CIE 1931 spalvų koordinates (40 pav.). Palyginimui pavaizduotos antrosios serijos OLED su DCzIPN spinduoliu koordinatės. Iš paveikslėlio matyti, jog OLED su DCzIPNMe spinduliuoja žydrą (angl. k. *sky blue*) šviesą, o mėlyna spalva (kuri yra kuriama su DCzIPN spinduoliu) nėra pasiekama net su 2 wt% koncentracijos emisiniu sluoksniu. Mažesnis EL spektrų poslinkis keičiant spinduolio koncentraciją lyginant su PL spektrų matavimais (24 pav.) galėjo būti išmatuotas todėl, kad EL spektrui įtakos turi ir šviesos ištrūka iš prietaiso.

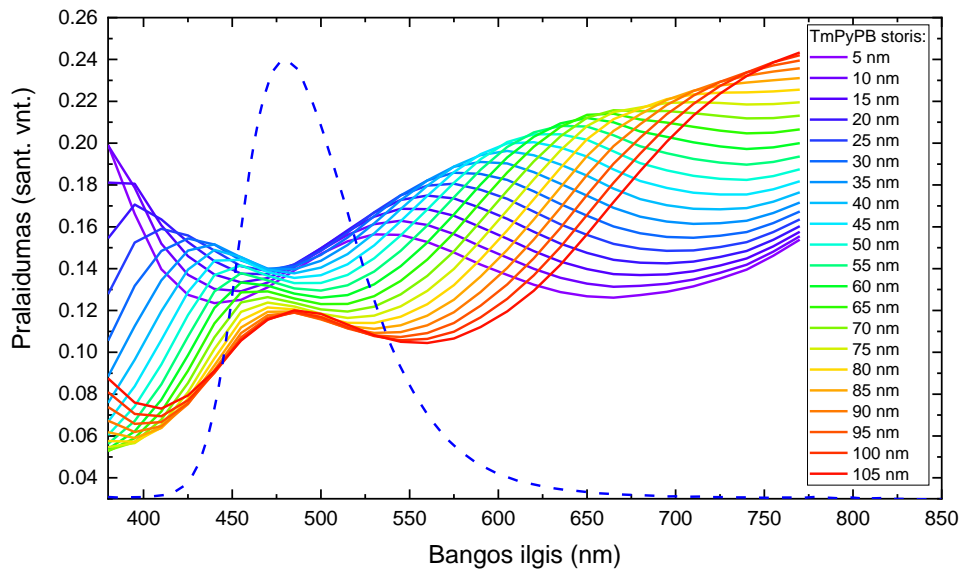


40 pav. Pagamintų prietaisų CIE 1931 xy koordinatės. Šalia duomenų taškų nurodyti emisinių sluoksnių sudariusių spindulių koncentracijos.

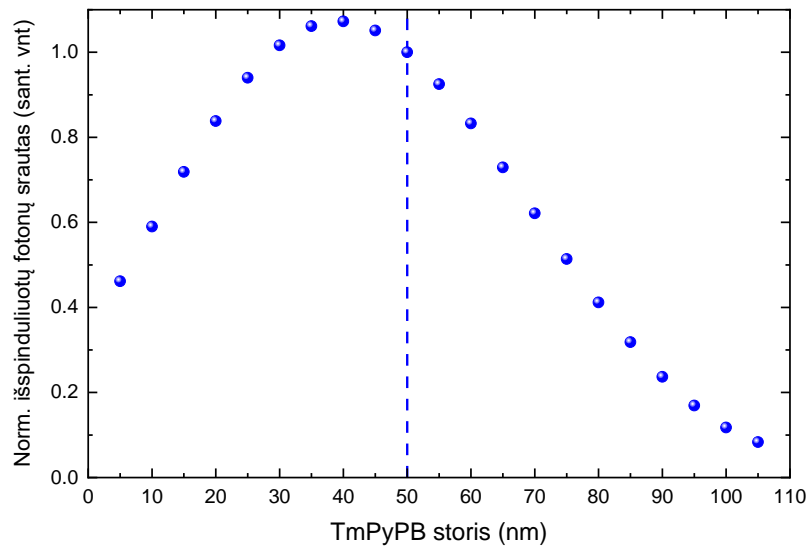
6.5 Šviesos išstrūkos iš OLED modeliavimo rezultatai

Dėl bangolaidinio efekto, apie 60-70 % šviesos pasilieka prietaise ir yra nugesinama paviršiaus plazmonų, susikuriančių ties katodo paviršiumi [42]. Keičiant elektronų injekcijos sluoksnio storį, galima parinkti bangos ilgį, kuriems bangolaidinis efektas yra mažiausias. Tokiu būdu galima optimizuoti prietaiso storį, atsižvelgiant į spinduliuojamą spektrą.

Siekiant rasti optimalų elektronų pernašos sluoksnio TmPyPB storį, buvo atliktas OLED optinis modeliavimas. Simuliacijos metu buvo atsižvelgiama tik į emisiniame sluoksnyje generuojamų optinių modų išstrūką iš prietaiso paviršiaus. Pasinaudojus modeliavimo programos *Fluxim Setfos 5.0* duomenų baze, kurioje išsaugoti daugumos komerciškai prieinamų organinių medžiagų lūžio rodikliai, buvo atkurta antrosios serijos OLED su mCP:DCzIPNMe (7 wt%) emisiniu sluoksniu struktūra – **[ITO/ PEDOT:PSS (50 nm)/PVK (20 nm)/ EML (30 nm)/ DPEPO (5 nm)/ TmPyPB (50 nm)/ LiF (0.8 nm)/ Al]**. Varijuojant tokios struktūros prietaiso TmPyPB sluoksnio storį nuo 5 iki 105 nm buvo gauti spinduliuotės pralaidumo spektrai (41 pav.) bei išspinduliuotų fotonų srauto priklausomybė (42 pav.).



41 pav. Sumodeliuoti OLED pralaidumo spektrai esant skirtingiems TmPyPB sluoksnio storiams. Brūkšninėmis linijomis pavaizduotas išmatuotas OLED EL spektras, kuris buvo naudojamas modeliavimui.



42 pav. Normuoto OLED išspinduliuoto fotonų srauto priklausomybė nuo TmPyPB storio. Brūkšnine verte pažymėtas sluoksnio storis, kuris yra naudojamas šiame darbe aprašytuose OLED.

Atlikus simuliaciją, gauta, jog atsižvelgiant tik į optinius procesus, yra galimybė OLED maksimalų EQE padidinti iki 1,07 karto (nuo 21,7 % iki 23.3 %). Aišku, atliekant tokią simuliaciją nėra įskaitomi elektriniai procesai, tokie kaip krūvininkų balansas, talpiniai reiškiniai [80].

6.6 Rezultatų apibendrinimas

Apibendrinant šį skyrių, vertėtų pabrėžti, jog nežymi spinduolio modifikacija metilo grupėmis turėjo didelę įtaką OLED prietaiso savybėms. Lyginant antrosios serijos OLED, prietaisas su DCzIPNMe spinduoliu pasižymėjo 2,3 kartų didesniu maksimaliu EQE bei žymiai silpnesniu našumo nuokryčiu. Tačiau dėl stipriau išreikštos CT būsenos modifikuotame spinduolyje, OLED nepasižymėjo sodriai mėlynos spalvos spinduliuote. Atlikta OLED struktūros optimizacija parodė, jog pridėtas PVK sluoksnis pagerina OLED charakteristikas – padidina EQE, sumažina įsijungimo įtampą. Taip pat patikrinta, jog 7 wt% DCzIPNMe spinduolio koncentracija emisiniame sluoksnyje, iš tirtų, yra optimali maksimalaus išorinio kvantinio našumo atžvilgiu. Be to, atlikus šviesos ištrūkų modeliavimą nustatyta, jog našiausio šiame darbe pademonstruoto OLED EQE gali dar būti padidintas iki 23 %. Atsižvelgiant į šiuos rezultatus, galima teigti, jog modifikavus DCzIPN molekulę metilo grupėmis pavyko pagerinti spinduolio TADF savybes.

Taip pat vertėtų paminėti, jog šiame darbe pademonstruotas antrosios serijos OLED su mCP:DCzIPNMe (7 wt%) emisiniu sluoksniu prilygsta geriausiems šiuo metu liejimo būdu suformuotiems OLED prietaisams, pasižymintiems žydra spinduliuote. Palyginimui 8 lentelėje pateikiami iki šiol literatūroje pademonstruotų geriausių tokio tipo OLED charakteristikos.

8 lentelė. Pagrindiniai geriausių literatūroje rastų liejimo būdu suformuotų OLED, pasižyminčių žydra spinduliuote, parametrai.

Emisinis sluoksnis	λ_{max} (nm)	U_{on} (V)	EQE _{max} (%)	EQE _{1000cd/m²} (%)	CIE 1931	Šaltinis
mCP:DCzIPNMe (7 wt%)	478	3,8	21,7	19,4	0,17; 0,32	Šis darbas
SiCz:4CzFCN (15 wt%)	471		20	16,3*	0,16; 0,25	[81]
SiCz:5CzCN (15 wt%)		4	18,7		0,17; 0,27	[82]
m-ACSO₂	486	4,1	17,2	16,2*	0,21; 0,34	[83]
DDMACPy:DMAC-TRZ (8 wt%)	495	2,8	21	18,7	0,17; 0,43	[84]
MeCz-4CzCN	486	2,9	21,8	19	0,17; 0,35	[85]
PhCz-4CzCN	475	2,9	20,6	18,2	0,16; 0,27	[85]
B-oTC	474	3,9	19,1		0,15; 0,26	[86]
CzSi:MA-TA (10 wt%)			22,1	13,9*	0,15; 0,19	[87]
mCP:PCzDP-10 (50 wt%)	496		16,1	11,3*	0,24; 0,40	[88]

* EQE vertės esant 100 cd/m² skaisčiui.

Išvados

1. Metilo grupėmis modifikavus DCZIPN spinduolį buvo sustiprintos molekulinės krūvio pernašos savybės. Tai lėmė pagerėjusias fotoluminescencijos savybes (1,5 karto padidintas PL kvantinis našumas bei 15 kartų padidinta uždelstosios PL gesimo sparta).
2. Didesnis donorinių ir akceptorinių fragmentų erdvinis išsukimas sumažino modifikuoto spinduolio DCZIPNMe sužadinto lygmens (S_1) energiją (72 meV dydžiu), todėl su tokiu spinduoliu sunkiau realizuoti sodriai mėlyna spinduliuote pasižymintį OLED.
3. Į OLED su modifikuotu DCZIPNMe spinduoliu struktūrą įterptas PVK skylių pernašos sluoksnis pagerino skylių injekciją į emisinį sluoksnį, kas lėmė padidėjusį OLED maksimalų išorinį kvantinį našumą ir sumažėjusią įsijungimo įtampą.
4. DCZIPN spinduolio modifikavimas metilo grupėmis leido suformuoti iki šiol vieną našiausių liejimo būdu pagamintų OLED pasižyminčių žydra spinduliuote (maksimalus išorinis kvantinis našumas – 21,7 %).

Literatūros sąrašas

- [1] J. Song, K.H. Kim, E. Kim, C.K. Moon, Y.H. Kim, J.J. Kim, S. Yoo, Lensfree OLEDs with over 50% external quantum efficiency via external scattering and horizontally oriented emitters, *Nat. Commun.* 9 (2018). doi:10.1038/s41467-018-05671-x.
- [2] L. Zhou, A. Wang, S.C. Wu, J. Sun, S. Park, T.N. Jackson, All-organic active matrix flexible display, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 2004–2007. doi:10.1063/1.2178213.
- [3] T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B.H. Hong, J.-H. Ahn, T.-W. Lee, Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode, *Nat. Photonics.* 6 (2012) 105–110. doi:10.1038/nphoton.2011.318.
- [4] A. Chilvery, S. Das, P. Guggilla, C. Brantley, A. Sunda-Meya, A perspective on the recent progress in solution-processed methods for highly efficient perovskite solar cells, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 17 (2016) 650–658. doi:10.1080/14686996.2016.1226120.
- [5] I.S. Park, S.Y. Lee, C. Adachi, T. Yasuda, Full-Color Delayed Fluorescence Materials Based on Wedge-Shaped Phthalonitriles and Dicyanopyrazines: Systematic Design, Tunable Photophysical Properties, and OLED Performance, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 1813–1821. doi:10.1002/adfm.201505106.
- [6] A. Köhler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH, 2015.
- [7] J.-H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T.-H. Li, S. Sahoo, Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 2974–3002. doi:10.1039/C4TC02495H.
- [8] M.Y. Wong, E. Zysman-Colman, Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.* 29 (2017). doi:10.1002/adma.201605444.
- [9] F.B. Dias, T.J. Penfold, A.P. Monkman, Photophysics of thermally activated delayed fluorescence, *Highly Effic. OLEDs Mater. Based Therm. Act. Delayed Fluoresc.* (2018) 425–463. doi:10.1002/9783527691722.ch12.
- [10] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature.* 492 (2012) 234–238. doi:10.1038/nature11687.
- [11] C. Adachi, Third-generation organic electroluminescence materials, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 1–11. doi:10.7567/JJAP.53.060101.
- [12] L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6392.

doi:10.1039/b926348a.

- [13] S. Ho, S. Liu, Y. Chen, F. So, Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes, *J. Photonics Energy*. 5 (2015) 057611.
doi:10.1117/1.jpe.5.057611.
- [14] Y.J. Cho, K.S. Yook, J.Y. Lee, Cool and warm hybrid white organic light-emitting diode with blue delayed fluorescent emitter both as blue emitter and triplet host, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–7.
doi:10.1038/srep07859.
- [15] A. Armin, D.M. Stoltzfus, J.E. Donaghey, A.J. Clulow, R. Chandra, R. Nagiri, P.L. Burn, I.R. Gentle, P. Meredith, Engineering dielectric constants in organic semiconductors, *J. Mater. Chem. C*. 5 (2017) 3736–3747. doi:10.1039/c7tc00893g.
- [16] S. Juršėnas, *Organiniai puslaidininkiai*, Vilniaus Universitetas, Vilnius, 2008.
- [17] M. Schwoerer, H.C. Wolf, *Organic molecular solids*, John Wiley & Sons, 2007.
- [18] S. Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai*, Vilniaus Universitetas, Vilnius, 2008.
- [19] J.R. Albani, *Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies*, Elsevier Science, 2011. <https://books.google.co.uk/books?id=9CiMA3K1aPkC>.
- [20] T. Sugimoto, K. Fukutani, Electric-field-induced nuclear-spin flips mediated by enhanced spin-orbit coupling, *Nat. Phys.* 7 (2011) 307. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1883>.
- [21] H. Yersin, *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties*, (2004) 1–26. doi:10.1007/b96858.
- [22] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics, *Adv. Mater.* 26 (2014) 7931–7958. doi:10.1002/adma.201402532.
- [23] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature*. 395 (1998) 151–154. doi:10.1038/25954.
- [24] I.R. de Moraes, S. Scholz, B. Lüssem, K. Leo, Analysis of chemical degradation mechanism within sky blue phosphorescent organic light emitting diodes by laser-desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, *Org. Electron.* 12 (2011) 341–347.
doi:10.1016/J.ORGEL.2010.11.004.
- [25] C. Murawski, *Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes*, 2016.
- [26] C.J. Chiang, A. Kimyonok, M.K. Etherington, G.C. Griffiths, V. Jankus, F. Turksoy, A.P. Monkman, Ultrahigh efficiency fluorescent single and bi-layer organic light emitting diodes: The key role of triplet fusion, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 739–746.

doi:10.1002/adfm.201201750.

- [27] F. Perrin, La fluorescence des solutions, *Ann. Phys. (Paris)*. 10 (1929) 169–275.
doi:10.1051/anphys/192910120169.
- [28] Y. Im, S.Y. Byun, J.H. Kim, D.R. Lee, C.S. Oh, K.S. Yook, J.Y. Lee, Recent Progress in High-Efficiency Blue-Light-Emitting Materials for Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017). doi:10.1002/adfm.201603007.
- [29] C. Adachi, High Performance TADF for OLEDs, *Vortrag*. (2014).
- [30] M. Sarma, K.T. Wong, Exciplex: An Intermolecular Charge-Transfer Approach for TADF, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 19279–19304. doi:10.1021/acsami.7b18318.
- [31] G. Kreiza, D. Banevičius, J. Jovaišaitė, K. Maleckaitė, D. Gudeika, D. Volyniuk, J. V. Gražulevičius, S. Juršėnas, K. Kazlauskas, Suppression of benzophenone-induced triplet quenching for enhanced TADF performance, *J. Mater. Chem. C*. 7 (2019) 11522–11531. doi:10.1039/c9tc02408e.
- [32] M. Kumar, M. Ribeiro, L. Pereira, New Generation of High Efficient OLED Using Thermally Activated Delayed Fluorescent Materials, *Light. Diode - An Outlook Empir. Featur. Its Recent Technol. Adv.* (2018). doi:10.5772/intechopen.76048.
- [33] F.B. Dias, T.J. Penfold, M.N. Berberan-Santos, A.P. Monkman, Photophysics of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Molecules, (2018) 227–261.
doi:10.1142/9789813230194_0006.
- [34] M.A. El-Sayed, The Triplet State: Its Radiative and Nonradiative Properties M., *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 8–16. doi:10.1016/0371-1951(61)80073-8.
- [35] H. Noda, H. Nakanotani, C. Adachi, Excited state engineering for efficient reverse intersystem crossing, *Sci. Adv.* 4 (2018) eaao6910. doi:10.1126/sciadv.aao6910.
- [36] J.C. Deaton, S.C. Switalski, D.Y. Kondakov, R.H. Young, T.D. Pawlik, D.J. Giesen, S.B. Harkins, A.J.M. Miller, S.F. Mickenberg, J.C. Peters, E-type delayed fluorescence of a phosphine-supported $\text{Cu}_2(\mu\text{-}n\text{-}ar)_2$ diamond core: Harvesting singlet and triplet excitons in OLEDs, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9499–9508. doi:10.1021/ja1004575.
- [37] N.D. Sankir, M. Sankir, *Printable Solar Cells*, Scrivener Publishing, Beverly, MA 01915, USA, 2017.
- [38] D.B. Hall, P. Underhill, J.M. Torkelson, Spin Coating, *Polym. Engineering Sci.* 38 (1998) 2039–2045. doi:10.1002/S.
- [39] G. Blasse, G.L. Goodman, K. Rajnak, L.H. Brixner, G. Hyatt, D.H. Templeton, D.H. Templeton, G.D. Brunton, L.H. Brixner, G. Blasse, T. Journal, G. Blasse, L.H. Brixner, K. Somaiah, R.P.

- Leavitt, L. Eyring, H.P. Company, M.F. Reid, D.E. Bornside, L.E. Scriven, Spin Coating of a PMMA / Chlorobenzene Solution, 138 (1991) 7–10.
- [40] E.R. Gilliland, T.K. Sherwood, Diffusion of Vapors into Air Streams, *Ind. Eng. Chem.* (1934) 516–523.
- [41] D.W. Schubert, T. Dunkel, Spin coating from a molecular point of view: Its concentration regimes, influence of molar mass and distribution, *Mater. Res. Innov.* 7 (2003) 314–321. doi:10.1007/s10019-003-0270-2.
- [42] S. Hofmann, Exciton Dynamics in White Organic Light-Emitting Diodes comprising Triplet Harvesting, *Qucosa.De.* (2012). <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa-117447>.
- [43] C.W. Tang, S.A. Vanslyke, C.H. Chen, Electroluminescence of doped organic thin films, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3610–3616. doi:10.1063/1.343409.
- [44] Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, T. Usuki, Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1682–1684. doi:10.1063/1.124790.
- [45] R.J. Holmes, S.R. Forrest, Y.J. Tung, R.C. Kwong, J.J. Brown, S. Garon, M.E. Thompson, Blue organic electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2422–2424. doi:10.1063/1.1568146.
- [46] J.H. Lee, S.H. Cheng, S.J. Yoo, H. Shin, J.H. Chang, C.I. Wu, K.T. Wong, J.J. Kim, An exciplex forming host for highly efficient blue organic light emitting diodes with low driving voltage, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 361–366. doi:10.1002/adfm.201402707.
- [47] D.J. Gaspar, E. Polikarpov, *OLED Fundamentals. Materials, Devices, and Processing of Organic Light-Emitting Diodes*, 2015. doi:10.1201/b18485-7.
- [48] W.F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P.A. Bobbert, P.W.M. Blom, M. De Leeuw, M.A.J. Michels, Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.94.206601.
- [49] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors Handbook*, 2005. <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527606637>.
- [50] J. Gibson, A.P. Monkman, T.J. Penfold, The Importance of Vibronic Coupling for Efficient Reverse Intersystem Crossing in Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules, *ChemPhysChem.* (2016) 2956–2961. doi:10.1002/cphc.201600662.
- [51] M.-H. Lu, J.C. Sturm, Optimization of external coupling and light emission in organic light-emitting devices: modeling and experiment, (2002). doi:10.1063/1.1425448.
- [52] R. Meerheim, M. Furno, S. Hofmann, B. Lüssem, K. Leo, Quantification of energy loss mechanisms in organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 25–28.

doi:10.1063/1.3527936.

- [53] N.C. Greenham, R.H. Friend, D.D.C. Bradley, Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for efficiency calculations, *Adv. Mater.* 6 (1994) 491–494. doi:10.1002/adma.19940060612.
- [54] T.D. Schmidt, T. Lampe, M.R. Daniel Sylvinson, P.I. Djurovich, M.E. Thompson, W. Brütting, Emitter Orientation as a Key Parameter in Organic Light-Emitting Diodes, *Phys. Rev. Appl.* 8 (2017) 1–28. doi:10.1103/PhysRevApplied.8.037001.
- [55] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, K. Leo, White organic light-emitting diodes: Status and perspective, *Rev. Mod. Phys.* 85 (2013) 1245–1293. doi:10.1103/RevModPhys.85.1245.
- [56] A. Žukauskas, *Puslaidininkiniai šviestukai*, Vilniaus Universitetas, Vilnius, 2008.
- [57] J.H. Lee, C.H. Chen, P.H. Lee, H.Y. Lin, M.K. Leung, T.L. Chiu, C.F. Lin, Blue organic light-emitting diodes: Current status, challenges, and future outlook, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 5874–5888. doi:10.1039/c9tc00204a.
- [58] CIE 1931 color space, (n.d.). https://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space (accessed May 6, 2020).
- [59] F.J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy Franz, *Rev. Mod. Phys.* 75 (2003) 949–978.
- [60] https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy, (n.d.).
- [61] X. Ban, W. Jiang, K. Sun, X. Xie, L. Peng, H. Dong, Y. Sun, B. Huang, L. Duan, Y. Qiu, Bipolar host with multielectron transport benzimidazole units for low operating voltage and high power efficiency solution-processed phosphorescent OLEDs, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 7303–7314. doi:10.1021/acsami.5b00510.
- [62] D.F. Swinehart, The Beer-Lambert Law, *J. Chem. Educ.* 39 (1962) 333. doi:10.1021/ed039p333.
- [63] Ossila.com, PEDOT:PSS, (n.d.). <https://www.ossila.com/products/pedot-pss?variant=30366225236064> (accessed January 16, 2020).
- [64] M. Furno, R. Meerheim, S. Hofmann, Efficiency and rate of spontaneous emission in organic electroluminescent devices, (2012). doi:10.1103/PhysRevB.85.115205.
- [65] Y.J. Cho, S.K. Jeon, B.D. Chin, E. Yu, J.Y. Lee, The design of dual emitting cores for green thermally activated delayed fluorescent materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 5201–5204. doi:10.1002/anie.201412107.
- [66] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, 2006. doi:10.1007/978-0-387-46312-4.
- [67] M.A. Haidekker, T.P. Brady, D. Lichlyter, E.A. Theodorakis, Effects of solvent polarity and solvent viscosity on the fluorescent properties of molecular rotors and related probes, *Bioorg.*

- Chem. 33 (2005) 415–425. doi:10.1016/j.bioorg.2005.07.005.
- [68] Y. Li, T. Chen, M. Huang, Y. Gu, S. Gong, G. Xie, C. Yang, Tuning the twist angle of thermally activated delayed fluorescence molecules via a dendronization strategy: high-efficiency solution-processed non-doped OLEDs, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 3480–3487. doi:10.1039/c7tc00119c.
- [69] S. Liu, R. Wu, J. Huang, J. Yu, Color-tunable and high-efficiency organic light-emitting diode by adjusting exciton bilateral migration zone, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013). doi:10.1063/1.4823476.
- [70] T. Chatterjee, K.T. Wong, Perspective on Host Materials for Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes, *Adv. Opt. Mater.* 7 (2019) 1–34. doi:10.1002/adom.201800565.
- [71] J.H. Jou, W. Ben Wang, S.Z. Chen, J.J. Shyue, M.F. Hsu, C.W. Lin, S.M. Shen, C.J. Wang, C.P. Liu, C.T. Chen, M.F. Wu, S.W. Liu, High-efficiency blue organic light-emitting diodes using a 3,5-di(9H-carbazol-9-yl)tetraphenylsilane host via a solution-process, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 8411–8416. doi:10.1039/c0jm01163k.
- [72] R.Y. Yang, X.M. Li, X.A. Cao, Role of wide bandgap host in the degradation of blue phosphorescent organic light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 122 (2017). doi:10.1063/1.4998166.
- [73] R. Ishimatsu, S. Matsunami, K. Shizu, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, Solvent effect on thermally activated delayed fluorescence by 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 5607–5612. doi:10.1021/jp404120s.
- [74] K.S. Yook, S.K. Jeon, J.Y. Lee, Recombination zone of blue thermally activated delayed fluorescent devices, *J. Lumin.* 169 (2016) 266–269. doi:10.1016/j.jlumin.2015.09.012.
- [75] S.G. Ihn, N. Lee, S.O. Jeon, M. Sim, H. Kang, Y. Jung, D.H. Huh, Y.M. Son, S.Y. Lee, M. Numata, H. Miyazaki, R. Gómez-Bombarelli, J. Aguilera-Iparraguirre, T. Hirzel, A. Aspuru-Guzik, S. Kim, S. Lee, An Alternative Host Material for Long-Lifespan Blue Organic Light-Emitting Diodes Using Thermally Activated Delayed Fluorescence, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1–7. doi:10.1002/advs.201600502.
- [76] F.B. Dias, J. Santos, D.R. Graves, P. Data, R.S. Nobuyasu, M.A. Fox, A.S. Batsanov, T. Palmeira, M.N. Berberan-Santos, M.R. Bryce, A.P. Monkman, The role of local triplet excited states and D-A relative orientation in thermally activated delayed fluorescence: Photophysics and devices, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1–10. doi:10.1002/advs.201600080.
- [77] K.W. Tsai, M.K. Hung, Y.H. Mao, S.A. Chen, Solution-Processed Thermally Activated Delayed Fluorescent OLED with High EQE as 31% Using High Triplet Energy Crosslinkable Hole

- Transport Materials, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1–10. doi:10.1002/adfm.201901025.
- [78] Z. Zhong, Z. Hu, Z. Jiang, J. Wang, Y. Chen, C. Song, S. Han, F. Huang, J. Peng, J. Wang, Y. Cao, Hole-Trapping Effect of the Aliphatic-Amine Based Electron Injection Materials in the Operation of OLEDs to Facilitate the Electron Injection, *Adv. Electron. Mater.* 1 (2015) 1–6. doi:10.1002/aelm.201400014.
- [79] M.S. Zaini, M.A.M. Sarjidan, W.H.A. Majid, Determination of Traps' Density of State in OLEDs from Current-Voltage Analysis, *Chinese Phys. Lett.* 33 (2016) 0–5. doi:10.1088/0256-307X/33/1/018101.
- [80] M.N. Tsai, T.C. Chang, P.T. Liu, C.W. Ko, C.J. Chen, K.M. Lo, Short-diode like diffusion capacitance of organic light emission devices, *Thin Solid Films.* 498 (2006) 244–248. doi:10.1016/j.tsf.2005.07.104.
- [81] Y.J. Cho, B.D. Chin, S.K. Jeon, J.Y. Lee, 20% External Quantum Efficiency in Solution-Processed Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Devices, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 6786–6792. doi:10.1002/adfm.201502995.
- [82] Y.J. Cho, S.K. Jeon, J.Y. Lee, Molecular Engineering of High Efficiency and Long Lifetime Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters for Vacuum and Solution Processed Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Opt. Mater.* 4 (2016) 688–693. doi:10.1002/adom.201500634.
- [83] K. Wu, Z. Wang, L. Zhan, C. Zhong, S. Gong, G. Xie, C. Yang, Realizing Highly Efficient Solution-Processed Homojunction-Like Sky-Blue OLEDs by Using Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters Featuring an Aggregation-Induced Emission Property, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 1547–1553. doi:10.1021/acs.jpcclett.8b00344.
- [84] P.S. Ngo, M.K. Hung, K.W. Tsai, S. Sharma, S.A. Chen, Highly Efficient Solution-Processed Thermally Activated Delayed Fluorescence Bluish-Green and Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes Using Novel Bipolar Host Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 45939–45948. doi:10.1021/acsami.9b14168.
- [85] X. Ban, F. Chen, J. Pan, Y. Liu, A. Zhu, W. Jiang, Y. Sun, Exciplex Formation and Electromer Blocking for Highly Efficient Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs with All-Solution-Processed Organic Layers, *Chem. - A Eur. J.* 26 (2020) 3090–3102. doi:10.1002/chem.201904415.
- [86] X.-L. Chen, J.-H. Jia, R. Yu, J.-Z. Liao, M.-X. Yang, C.-Z. Lu, Combining Charge-Transfer Pathways to Achieve Unique Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for High-Performance Solution-Processed, Non-doped Blue OLEDs, *Angew. Chemie.* 129 (2017) 15202–

15205. doi:10.1002/ange.201709125.

- [87] Y. Wada, S. Kubo, H. Kaji, Adamantyl Substitution Strategy for Realizing Solution-Processable Thermally Stable Deep-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–8. doi:10.1002/adma.201705641.
- [88] G. Xie, J. Luo, M. Huang, T. Chen, K. Wu, S. Gong, C. Yang, Inheriting the Characteristics of TADF Small Molecule by Side-Chain Engineering Strategy to Enable Bluish-Green Polymers with High PLQYs up to 74% and External Quantum Efficiency over 16% in Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.* 29 (2017). doi:10.1002/adma.201604223.

Santrauka

Izofaltonitrilo TADF spinduolių fotofizikinės savybės bei taikymas mėlynuose OLED prietaisuose

Šiuo metu organinių šviestukų (angl. k. *organic light emitting diodes*, OLED) pramonėje yra stipriai paplitę fosforescenciniai spinduoliai. OLED su šiais spinduoliais pasižymi dideliu našumu bei aukštos kokybės spalvų grynumu, tačiau šie spinduoliai turi savyje sunkiųjų metalų, todėl yra brangūs ir nepasižymi dideliu stabilumu spinduliuodami mėlynoje spektro dalyje. Taip pat OLED rinkoje yra paplitęs šiluminio garinimo vakuume būdas, kuriuo nesunkiai gali būti užtikrinta organinių sluoksnių kokybė ir didelis prietaiso našumas. Tačiau OLED gamybos metu panaudojant šią technologiją, išnaudojama daug energijos ir iššvaistoma beveik 80 % medžiagų. Todėl vis didesnis dėmesys yra skiriamas našiems naujos kartos spinduoliams neturintiems sunkiųjų metalų bei pigioms gamybos technologijoms liejant iš tirpalo.

Šiame darbe yra nagrinėjami mėlyni naujos kartos spinduoliai pasižymintys šiluma aktyvuota uždelstą fluorescencija (angl. k. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) – DCzIPN ir DCzIPNMe (modifikuota DCzIPN molekulė prie jos prijungus metilo grupes). TADF medžiagose gali būti pasiektas 100% fotoluminescencijos kvantinis našumas nenaudojant sunkiųjų metalų. Taip pat darbe aprašomi liejimo ant besisukančio padėklo būdu suformuoti OLED prototipai. **Darbo tikslas – kiekybiškai įvertinti metilo grupių įtaką izofaltonitrilo TADF spinduolių PL savybėms ir liejimo būdu pagaminti bei optimizuoti mėlynų OLED prototipus su nagrinėjamais spinduoliais emisiniame sluoksnyje.**

Tikslui pasiekti, buvo atlikti tiriamų spinduolių fotofizikinių savybių tyrimai tirpaluose ir plonuose sluoksniuose – išmatuoti sugerties ir PL spektrai, įvertinti PL kvantiniai našumai, išmatuotos spinduliuotės gesimo charakteristikos. TADF spinduolių fotofizikinių tyrimų rezultatai buvo palyginti tarpusavyje. Po to, liejimo būdu buvo pagamintos trys OLED prototipų serijos su šiais spinduoliais emisiniame sluoksnyje. OLED struktūra buvo optimizuojama įterpiant skylių transporto sluoksnį bei varijuojant emisinio sluoksnio sudėtį. Taip pat atliktas OLED optinis modeliavimas siekiant optimizuoti elektronų injekcijos sluoksnio storį. Darbe nustatyta, jog prie DCzIPN molekulės prijungtų metilo grupių sukeltas didesnis erdvinis donorinių fragmentų išsukimas iš plokštumos sustiprina TADF spinduolio krūvio pernašos savybes bei pagerina PL savybes (~1,5 karto didesnis fotoluminescencijos kvantinis našumas, ~15 kartų didesnė uždelstosios PL gesimo sparta). Tačiau toks molekulės struktūros pokytis sumažina molekulės sužadinto lygmens (S1) energiją (72 meV dydžiu) ir todėl su tokiu spinduoliu sunkiau suformuoti sodriai mėlyna spinduliuote pasižymintį OLED. Be to, liejimo būdu suformuoti OLED prototipai su modifikuotu spinduoliu (DCzIPNMe) pasižymėjo daug didesne maksimalaus išorinio kvantinio našumo verte ($EQE_{max} = 21,7 \%$), nei tokios pačios struktūros OLED su DCzIPN spinduoliu ($EQE_{max} = 9,5 \%$) bei demonstravo žymiai mažesnę EQE nuokrytį. Verta pabrėžti, jog minėtas prietaisas su DCzIPNMe spinduoliu yra vienas našiausių iki šiol liejimo būdu pagamintų OLED pasižyminčių žydra spinduliuote.

Summary

Photophysical properties of isophthalonitrile-based TADF emitters and their application for blue OLEDs

Today phosphorescent emitters are widely used in organic light emitting diode (OLED) industry. Phosphorescent OLEDs exhibit high efficiency and color purity, however, phosphorescent emitters contain heavy metals therefore they are expensive and cannot realize sufficiently stable blue light emission. Moreover, OLEDs today are mainly fabricated using thermal evaporation in a vacuum. This technology can easily ensure the fabrication of high quality multiple layers with excellent device performance. However this OLED production process is energy-intensive and makes the utilization of the expensive OLED materials very low (~20%). Consequently efficient new generation OLED emitters which do not contain heavy metals and are more cost effective solution-processing technologies have recently attracted much attention.

In this work, two new generation blue organic emitters exhibiting thermally activated delayed fluorescence (TADF) are investigated. TADF emitters also can theoretically achieve 100 % PL quantum efficiency, however, they do not contain heavy metals. TADF emitters studied in this work are – DCzIPN and DCzIPNMe (modified DCzIPN molecule with additionally attached methyl groups). **The aim of this work is to quantitatively evaluate impact of methyl groups on isophthalonitrile TADF emitter PL properties as well as to fabricate solution-processed blue OLEDs with studied TADF emitters and optimize device structure.**

To achieve this goal, the photophysical properties of the studied emitters in solutions and thin films were investigated – UV absorbance and PL spectra, PL quantum yields, PL transients. Thereafter, three series of spin-coated OLED prototypes with these emitters were fabricated. OLED structure was modified by inserting hole transport layer as well as by varying emitter concentration in the emissive layer. In addition, OLED optical simulation was performed to optimize electron injection layer thickness. It was found that the wider spatial separation of donor moieties caused by the additional methyl groups attached to the DCzIPN molecule enhances the charge transfer (CT) properties of the TADF molecule and improves its photoluminescence properties (~1.5 higher quantum efficiency and ~15 faster delayed fluorescence rate). However, such structural change reduces the S_1 excitation energy (by 72 meV) and thus makes it harder to form OLED exhibiting deep blue emission. In addition, fabricated OLED prototypes with modified emitter (DCzIPNMe) exhibited much higher external quantum efficiency ($EQE_{\max} = 21.7\%$) than OLED with DCzIPN emitter of the same structure ($EQE_{\max} = 9.5\%$) as well as significantly lower EQE roll-off. Importantly, up to now OLED with DCzIPNMe introduced in this work is one of the most efficient solution processed OLED emitting in sky blue spectral range.