

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

TOMAS SEREVIČIUS

MOLEKULINIŲ SPINDUOLIŲ OPTIMIZACIJA NAUJOS KARTOS
ORGANINIAMS ŠVIESTUKAMS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius, 2015

Disertacija rengta 2011 – 2015 metais Vilniaus universitete, Taikomųjų mokslų institute.

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Saulius Juršėnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Padėka

Pirmiausia norėčiau pakėdoti prof. Sauliui Juršėnui už ilgametę pagalbą, kantrybę, pasitikėjimą, suteiktas žinias, galimybes tobulėti bei nuveikti šį tą įdomaus.

Dėkui dr. Karoliui Kazlauskui už konsultacijas bei pagalbą sprendžiant problemas, mokslines diskusijas.

Esu dėkingas dr. Povilui ir dr. Onai Adomėnams bei kitiems kolegoms chemikams Renaldui, Karoliui už perspektyvių medžiagų sintezę ir vaisingą bendradarbiavimą.

Kolegoms Linai, Jonui, Steponui, Arūnui, Sauliui, Vytautui, Mindaugui, Akvilei, Donatui, Andriui už įvairią pagalbą ir smagiai praleistą laiką. Dėkingas kolegai Regimantui už nuolatinę pagalbą atliekant eksperimentus.

Dėkingas Lietuvos mokslo tarybai už suteiktą paramą bei galimybę išvykti stažuotis.

Esu labai dėkingas prof. Chihaya Adachi už suteiktą nuostabią galimybę atvykti stažuotis ir įgyti naujų žinių dirbant puikiame kolektyve. どもありがとうございます ! Dėkoju dr. Tetsuya Nakagawa ir Munetomo Inoue už mokymus ir nuolatinę pagalbą, kolegom dr. Gabor Mehes, dr. Atula Sandanayaka ir Kou Yoshida už praleistą linksmą laiką.

Dėkoju savo tėvui ir mamai už palaikymą, supratimą ir kantrybę.

Tekste naudojamų sutrumpinimų sąrašas:

Φ_F – fluorescencijos kvantinis našumas;

τ_{F1} – fluorescencijos gesimo trukmė;

τ_r – spindulinė gyvavimo trukmė;

τ_{nr} – nespindulinė gyvavimo trukmė;

k_{RISK} – atgalinės interkombinacinės konversijos sparta;

μ_h – skylių dreifo judris;

μ_e – elektronų dreifo judris;

m.d. – masės dalis;

E_T – tripleto energija;

T_m – lydymosi temperatūra;

T_{kr} – kristalizacijos temperatūra;

T_g – stiklėjimo temperatūra;

ΔE_{ST} – energijų skirtumas tarp singuletinių ir tripletinių būsenų;

CT – krūvio pernaša;

DSC – diferencinė skenuojanti kalorimetrija;

DFT – tankio funkcionalo teorija (angl. *density functional theory*);

DPA – 9,10-difenilantracenas;

DMF – dimetilformamidas;

DPEPO – Bis[2-(difenilfosfino)fenil]eter oksidas;

DSC – diferencinė skenuojanti kalorimetrija;

ITO – indžio alavo oksidas;

IC – vidinė konversija;

IKN – išorinis kvantinis našumas;

ISK – interkombinacinė konversija;

LUMO – žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė;

LE – lokaziluotos sužadintos būsenos;

MLCT – metalo ligando krūvio pernašos būseną;

OLED – organinis šviesą emituojantis diodas;

PS – polistirenas;

PVB – polivinilbutiralis;

RISK – atgalinė interkombinacinė konversija;

THF – tetrahidrofuranas;

TADF – šiluma aktyvuota uždelstoji fluorescencija;

TTA – tripletų anihiliacija;

TCSPC – laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimas (angl. *time-correlated single photon counting*);

Xe – ksenonas;

HOMO – aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė;

Turinys	
I. ĮVADAS	8
II. OLED SPINDUOLIŲ RAIDA	18
2.1. Organiniai šviestukai: istorija, medžiagos, struktūra, fizikiniai vyksmai	18
2.1.1. Pirmieji organiniai šviestukai ir tipinė OLED sandara	18
2.1.2. Tipinės OLED funkcinių sluoksnių medžiagos	20
2.1.3. OLED išorinis kvantinis našumas	22
2.2. Molekuliniai spinduoliai	23
2.2.1. Organiniai šviestukai su fluorescenciniais spinduoliais	27
2.2.2. Organiniai šviestukai su fosforescenciniais spinduoliais	32
2.2.3. Organiniai šviestukai su TADF spinduoliais	35
III. TYRIMO METODAI	40
3.1. Bandinių paruošimo būdai	41
3.2. Sugerties ir fluorescencijos spektroskopija	42
3.3. Fluorescencijos kvantinio našumo nustatymas	42
3.4. Fluorescencijos gesimo kinetikų tyrimai	43
3.5. TADF parametrų nustatymas	45
3.6. OLED struktūrų bei legiruotų sluoksnių paruošimas	45
3.7. Elektroliuminescencijos charakterizavimas	46
IV. DAUGIAFUNKCINIAI ANTRACENO SPINDUOLIAI OLED TECHNOLOGIJOMS	47
4.1. Antraceno ir jo junginių optinės, plevėdaros, krūvio pernašos savybės bei panaudojimas OLED	47
4.1.1. Įvairūs antraceno junginiai ir jų optinės bei plevėdaros savybės	48

4.1.2.	Krūvio pernaša 2,9-10 pakeistuose antraceno dariniuose	53
4.1.3.	Antraceno darinių panaudojimas OLED prietaisuose	56
4.2.	2, 9 bei 10 padėtyse modifikuoti antraceno spinduoliai	58
4.2.1.	Antroje pozicijoje pakeistųjų antraceno junginių savybės	58
4.2.2.	Nesimetrinis antraceno struktūros modifikavimas 9 ir 10 padėtyse	71
4.2.3.	Antraceno struktūros nesimetrinis modifikavimas pakaitais 2, 9 ir 10 padėtyse	83
4.2.4.	DPA optimizavimas konjuguotais ir nekonjuguotais pakaitais	96
	4.2 skyriaus išvados	110
V.	ŠILUMA AKTYVUOTOS UŽDELSTOSIOS FLUORESCENCIJOS SPINDUOLIAI OLED TECHNOLOGIJOMS	111
5.1.	Azoto heterociklų junginiai šiluma aktyvuotai uždelstajai fluorescencijai	112
5.2.	Polinių pakaitų jungimo įtaka TADF charakteristikoms karbazolo – triazino dariniuose	118
	LITERATŪROS SĄRAŠAS	133

I. ĮVADAS

Organinė elektronika pastaruoju metu yra viena sparčiausiai besiplėtojančių puslaidininkių prietaisų krypčių. Ši kryptis labai intensyviai vystoma dėl nuolat kuriamų naujų organinių junginių ir tobulėjančių inžinerijos galimybių. Šiuo metu organinės medžiagos plačiai naudojamos organiniuose šviestukuose (OLED), organiniuose plonasluoksniuose tranzistoriuose, saulės celėse, jutikliuose ir kt., kur dėl savo ypatingų savybių įgalina gaminti didelio ploto bei lanksčius elektronikos prietaisus, gamybai pasitelkiant pigias gaminimo technologijas tokias kaip nusodinimas iš tirpalo fazės ar spausdinimas rašalinio spausdintuvo principu. OLED - viena iš sparčiausiai besivystančių bei labiausiai išplėtotų molekulinį puslaidininkių taikymų sričių. Pastaraisiais metais OLED prietaisų rinka auga itin dideliais tempais. Anot *UBI Research*, vien tik OLED medžiagų rinka 2020 metais išaugs septynis kartus, lyginant su 2015, ir sieks 2,5 mlrd dolerių. [1] Viena iš sparčiausiai augančių OLED taikymų sričių yra įvairūs ekranai, kur vien tik plačiaformačių televizorių pardavimai 2014 metais davė 280 milijonų dolerių pajamų, o rinka per metus išaugo daugiau nei 7 kartus. [2]. Kitas organinių šviestukų panaudojimo būdas - gyvenamųjų patalpų apšvietimas - taip pat vis labiau skinasi kelią. Neseniai *Konica Minolta* pademonstravo našų OLED šviestuvą, generuojantį 131 lm/W šviesinį efektyvumą [3], kuris yra palyginamas su neorganinių puslaidininkių analogais. Panašūs modernūs OLED šviestuvai buvo sėkmingai instaliuoti Seulo nacionalinio universiteto bibliotekoje, kuri garsėja kaip pirmoji apšvietimui naudojanti vien tik OLED lempas [4]. Nuolatinis OLED prietaisų kainų mažėjimas lems, jog šie modernūs optoelektronikos prietaisai vis dažniau bus naudojami kasdieniniame gyvenime.

Nežiūrint į tai, jog buvo pasiektas didžiulis proveržis kuriant modernius molekulinįs spinduolius bei organinius šviestukus, iki šiol dar yra neišspręstų problemų. Vieni iš plačiausiai naudojamų OLED spinduolių yra fosforescenciniai, kurių mėlynos spalvos spinduoliai, dėl specifinės sandaros,

kenčia dėl mažo stabilumo ir nepakankamo ilgaamžiškumo. Vieni iš kandidatų juos pakeisti yra klasikiniai mėlynieji fluorescenciniai spinduoliai, kurių ilgaamžiškumas bei stabilumas yra žymiai geresnis. Optimizavus fluorescencinių spinduolių struktūrą, tampa įmanoma suderinti puikias optines, plevėdaros bei krūvio pernašos savybes bei panaudoti tripletų anihiliacijos vyksmus, kuomet šis savybių derinys leidžia pasiekti OLED našumo vertes, tik nedaug tenusileidžiančias fosforescencinių šviestukų charakteristikoms. Pastaraisiais metais buvo pasiūlyta nauja spinduolių koncepcija, įgalinanti šiluminę tripletų aktyvaciją bei apgrąžą į singuletines būsenas, leidžiant pasiekti 100% vidinio kvantinio našumo vertes. Šie ypatingai našūs TADF spinduoliai sėkmingai naudojami OLED, kurių našumas prilygsta fosforescencinių šviestukų bei pasiekiamas ypatingai didelis ilgaamžiškumas. Nežiūrint to, šių molekulių sandara yra sudėtinga ir jų savybės jautriai priklauso nuo mažiausių struktūros pokyčių.

Šiame darbe pateikiama dviejų tipų OLED spinduolių, fluorescencinių bei šiluma aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos, optinių, plevėdaros bei krūvio pernašos savybių analizė bei spinduolių optimizavimas keičiant molekulinę struktūrą.

Darbo tikslai ir uždaviniai

Fluorescencinių antraceno spinduolių optimizacija yra pirmasis šio darbo tikslas. Yra susintetinta nemažai įvairių antraceno darinių OLED šviestukams, tačiau dažniausiai jie turi trūkumų: arba šie dariniai išsiskiria tamsiai mėlynąja, našia fluorescencija, tačiau krūvininkų dreifo judriai būna maži; arba judrio vertės būna didelės, tačiau fluorescencijos našumai būna mažesni bei fluorescenciją pasislenka į ilgesnių bangų pusę. Norima taip modifikuoti antraceno struktūrą, įvedant nesimetrinius pakaitus, kad būtų suderinta mėlyna, naši fluorescencija, mažas fluorescencijos koncentracinis gesinimas bei aukštas krūvininkų judris.

Antrasis šio darbo tikslas yra azoto heterociklų TADF spinduolių struktūros modifikacija siekiant maksimalaus uždelstosios fluorescencijos

našumo. Pastaruoju metu buvo suprasta, kad efektyvi šiluma aktyvuota tripletų apgraža įmanoma tokiose donor-akceptorinėse molekulinėse sistemose, kuriose yra optimizuota molekulių HOMO ir LUMO orbitalių erdvinė sanklota. Tokia optimizacija leidžia rasti kompromisą tarp mažo singuletinių ir tripletinių būsenų suskilimo, valdančio atgalinę tripletų apgražą, ir krūvio pernašos būsenų draustumo, didinančio būsenų spindulinę gyvavimo trukmę, kuri konkuruoja su nespinduline relaksacijos trukme. Darbai apima TADF vyksmų efektyvumo įvertinimą molekulinėse sistemose ir OLED prietaise.

Darbo uždaviniai:

1. Nustatyti, kokią įtaką antraceno optinėms, plevėdaros ir elektrinėms savybėms turi modifikavimas fenilo pakaitų antroje padėtyje bei 2-fenilo pakaito stabilizavimas įvairiais atomais.
2. Nustatyti, kokią įtaką antraceno optinėms, plevėdaros bei krūvio pernašos savybėms turi nesimetrinis struktūros modifikavimas įvairiais arilų pakaitais 9 bei 10-toje padėtyse.
3. Įvertinti antraceno modifikavimo 2,9 bei 10-toje padėtyse įtaką spindulinių ir nespindulinių procesų spartoms. Nustatyti, koks nespindulinės rekombinacijos kanalas dominuoja, vibracinė relaksacija ar interkombinacinė konversija.
4. Optimizuoti antraceno struktūrą, parenkant tinkamus arilų/alkilų pakaitus 2, 9 bei 10-toje padėtyse.
5. Įvertinti polinių triazino ir karbazolo pakaitų jungimo skirtingais jungtukais įtaką tripletinių eksitonų apgražos efektyvumui.
6. Panaudoti junginius su našiausiu TADF vyksmu OLED prietaise, parodant tokio prietaiso privalumus.

Darbo naujumas

Šiame darbe tiriami nauji įvairūs antraceno bei karbazolo-triazino spinduoliai bei pirmą kartą išsamiai aprašomos jų fotofizikinės,

elektroliuminescencijos bei fotoelektrinės savybės. Pagrindiniai nauji rezultatai yra šie:

1. Išsamiai ištirti 2-fenilantraceno junginiai, ciklinti įvairiais atomais, kurių išsamios analizės literatūroje nebuvo skelbta. Parodyta, jog tokios antraceno struktūros modifikacijos leidžia valdyti HOMO lygmens energiją 0.8 eV ruože.
2. Įrodyta, jog antraceno junginiuose dominuojantis nespindulinės rekombinacijos kanalas yra interkombinacinė konversija, kurios sparta priklauso nuo įvestų pakaitų 2, 9 bei 10-toje padėtyse tipo.
3. Parodyta, jog 9 bei 10-toje padėtyse pakeisto antraceno papildomas modifikavimas 2-fenilo grupe gerokai pagerina plevėdaros savybes bei leidžia pasiekti labai aukštą skylių dreifo judrį.
4. Parodyta, jog antraceno struktūros modifikavimas nedideliais arilų-alkilų pakaitais 9 bei 10-toje padėtyse bei nekonjuguotu pakaitu antrojoje padėtyje leidžia pagerinti klasikinio fluorescencinio spinduolio – 9,10-difenilantraceno – optines, plevėdaros bei krūvio pernašos savybes.
5. Parodyta, jog polinius karbazolo – triazino fragmentus sujungus karbazolo pakaitu vietoje bifenilo, gaunama efektyvi tripletinių eksitonų apgraža.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Antraceno struktūros modifikavimas pentilo pakaitu antrojoje padėtyje bei *para*-metil/heksil pakaitais 9,10-toje padėtyse įgalina suderinti aukštą fluorescencijos kvantinį našumą (iki 0,9), mažą fluorescencijos kvantinio našumo gesinimą bei didelį skylių dreifo judrį (iki $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$).
2. Dominuojantis nespindulinės rekombinacijos kanalas antraceno dariniuose yra interkombinacinė konversija, o bendra nespindulinės rekombinacijos sparta žymiai išauga išplėtus π -konjuguotų elektronų

sistemą išilgai ilgosios arba trumposios antraceno ašies dėl tripletinių būsenų energijos pokyčių.

3. Karbazolo – triazino junginių energijų tarpas tarp S_1 ir T_1 būsenų sumažėja iki 90 meV polinių fragmentų jungtuku panaudojus karbazolo fragmentą vietoje bifeniolo. Tokia molekulė yra efektyvus šiluma aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos spinduolis, kuomet TADF efektyvumas siekia 0,25, o panaudojus šį spinduolį OLED prietaise, gaunama žalsva elektroliuminescencija, kurios išorinis kvantinis našumas siekia 6%.

Disertacijos planas

Pirmame skyriuje pateikiamas įvadas, supažindinama su darbo tikslais, ginamaisiais teiginiais, pateikiamas straipsnių disertacijos tema bei pranešimų konferencijose sąrašas.

Antrame skyriuje pateikiama bendra literatūros apžvalga, supažindinanti su molekulinį spinduolių raida, jų klasėmis, taikymais OLED spinduoliams ir jų našumo pasiekimais.

Trečiame skyriuje pateikiami eksperimentiniai tyrimų metodai.

Originalūs tyrimų rezultatai pristatyti *ketvirtame* ir *penktame* skyriuose. Antraceno darinių optimizavimo rezultatai pristatyti ketvirtame skyriuje. Penktame skyriuje pateikti šiluma aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos tyrimai. Abi šios dalys turi nedidelius įvadinis skyrelius apžvelgiančius naujausius pasiekimus tobulinant fluorescencinius antraceno spinduolius bei azoto heterociklą TADF spinduolius, parodančius mūsų rezultatų išskirtinumą šiose tyrimų srityse.

Autoriaus indėlis

Disertacijos autorius atliko visus medžiagų optinio charakterizavimo tyrimus, garino šviestukus ir atliko jų elektroliuminescencijos tyrimus, atliko duomenų analizę bei apibendrinimus. Autorius paruošė straipsnių rankraščius,

taip pat dalyvavo rengiant pranešimus konferencijoms, didelę dalį jų pristatė pats. Tirtas antraceno medžiagas sintetino doc. Povilo Adomėno grupė iš VU Taikomųjų mokslų instituto skystųjų kristalų laboratorijos. Dalis rezultatų gauti bendradarbiaujant su kolegomis: DFT skaičiavimus atliko doc. Alytis Gruodis (VU Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra) bei dokt. Gediminas Kreiza (VU Taikomųjų mokslų institutas); krūvininkų judrio bei jonizacijos potencialo matavimus atliko doc. Vygintas Jankauskas (VU Kieto kūno elektronikos katedra); DSC matavimus atliko dokt. Sandra Mačiulytė (VU Chemijos fakulteto polimerų chemijos katedra). Šiluma aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos tyrimai buvo atlikti stažuojuantis Kiūšiū universiteto organinės elektronikos ir fotonikos tyrimų centre, vadovaujant prof. Chihaya Adachi ir bendradarbiaujant su dr. Tetsuya Nakagawa bei Munetomo Inoue.

Publikacijų sąrašas

Straipsniai disertacijos tema:

- S1. T. Serevičius, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, R. Rimkus, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Photophysical properties of 2-phenylanthracene and its conformationally-stabilized derivatives, *Dyes and Pigments*, 98, 304, (2013).
- S2. T. Serevičius, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, K. Karpavičius, J. Bucevičius, R. Komskis, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Non-symmetric 2-phenylanthracene derivatives with improved charge transport properties, *Dyes and Pigments*, 122, 147, (2015).
- S3. T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, and S. Juršėnas, Non-symmetric 9,10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties, *Phys Chem Chem Phys*, 16, 7089, (2014).
- S4. T. Serevičius, T. Nakagawa, M.-Ch. Kuo, Sh.-H. Cheng, K.-T. Wong, Ch.-H. Chang, R. C. Kwong, S. Xia, Ch. Adachi, Enhanced

electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence from a carbazole–triazine derivative, *Phys Chem Chem Phys*, 15, 15850, (2013). Šis straipsnis buvo pasirinktas žurnalo 2013 metų 15 numerio galiniu viršeliu.

Straipsniai ne disertacijos tema:

- S5 E. Kuokštis, M. Karaliūnas, S. Juršėnas, S. Miasojedovas, T. Serevičius, S. Yi Ting, J. J. Huang, C. C. Yang, Photoluminescence studies of MBE-grown ZnO and MgZnO epitaxial layers, *Phys. Status Solidi C*, 1–3 (2009).
- S6 T. Serevičius, S. Miasojedovas, V. Gavryushin, S. Juršėnas, Luminescence of ZnO crystals under surface and bulk excitation regimes, *Phys. Stat. Sol. C*, 6, 2671 (2009).
- S7. P. Onufrijevs, T. Serevičius, P. Scajev, G. Manolis, A. Medvids, L. Chernyak, E. Kuokštis, C. C. Yang and K. Jarasiunas, Characterization of optical and photoelectrical properties of ZnO crystals, *Acta Physica Polonica A*, 117, 277, 2011.
- S8. M. Karaliunas, T. Serevicius, E. Kuokstis, S. Jursenas, S.-Y. Ting, J.-J. Huang, C.-C. Yang, Optical Characterization of MBE-grown ZnO Epilayers, *Adv. Mat. Res.*, 222, 86, (2011).
- S9. T. Serevičius, S. Juršėnas, Growth, properties and sensor applications of low temperature grown ZnO nanorods, *Lith. J. of Phys.*, 51, 4, 291, (2011).

Konferencijų pranešimai disertacijos tema (pabraukta T. S. – konferencijų pranešimai pristatyti asmeniškai):

- K1 R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, R. Rimkus, T. Serevičius, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Nesimetriniai antraceno junginiai optoelektroniniams taikymams, Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, 2013.06.10-12.

- K2 T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, R. Rimkus, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, S. Juršėnas, V. Jankus, A. Monkman, 2, 9, 10 substituted anthracene derivatives as blue fluorescent emitters, Optical Probes 2013, Durham, United Kingdom, 2013.07.14-19.
- K3 T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Control of fluorescence and charge transfer properties of anthracene derivatives, Electronic processes in Organic Materials, Barga, Italy, 2014.05.04-09.
- K4 T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Nonsymmetric 2,9,10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties, XVth International Krutyn Summer School 2014, Krutyn, Poland, 2014.06.08-14.
- K5 T. Serevičius, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, R. Rimkus, V. Jankauskas, A. Gruodis, R. Komskis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Non-symmetric anthracene derivatives with advanced film forming, emission and charge transport properties, XXIII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 2014.08.17-21.
- K6. T. Serevičius, R. Komskis, R. Rimkus, S. Tumkevičius, P. Adomėnas, A. Gruodis, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Epoxydinaphthocarbazole derivatives for optoelectronics, 13th European Conference on Molecular Electronics, Strasbourg, France, 2015.09.01-05.

Pranešimai konferencijose ne disertacijos tema:

- K1. M. Karaliūnas, E. Kuokštis, S. Juršėnas, S. Miasojedovas, T. Serevičius, Shao-Ying Ting, Jeng-Jie Huang, C.C. Yang, Photoluminescence studies of MBE-Grown ZnO and MgZnO layers, 15th Semiconducting and Insulating Materials Conference "SIMC XV" Vilnius, 2009.06.15 – 2009.06.19.

- K2. T. Serevičius, S. Miasojedovas, S. Juršėnas, „Luminescence of ZnO crystals under surface and bulk excitation regimes, 15th Semiconducting and Insulating Materials Conference “SIMC XV“ Vilnius, 2009.06.15 – 2009.06.19.
- K3. T. Serevičius, S. Miasojedovas, S. Juršėnas, “Influence of the surface states on luminescence properties of ZnO crystals, The 11-th International Conference-School „Advanced Materials and Technologies“, Palanga, 2009.08.27 – 2009.08.31.
- K4 T. Serevičius, S. Miasojedovas, V. Gavriušinas, S. Juršėnas, „Luminescence of ZnO crystals measured in one- and two- photon excitation regimes, The 10-th International Conference-School „Advanced Materials and Technologies“, Palanga, 2008.08.27 – 2009.08.31.
- K5 M. Karaliūnas, T. Serevičius, E. Kuokštis, S. Juršėnas, S. Y. Ting, J. J. Huang and C. C. Yang, “Optical characterization of MBE-grown ZnO epilayers, Inter Academia 2010, 2010.08.09-2010.09.12, Riga, Latvia.
- K6 P. Onufrijevs, T. Serevičius, P. Scajev, G. Manolis, A. Medvids, L. Chernyak, E. Kuokštis, C. C. Yang and K. Jarasiunas, Characterization of optical and photoelectrical properties of ZnO crystals, 14th International Symposium Ultrafast Phenomena in Semiconductors, 2010 Vilnius.
- K7 T. Serevičius, S. Juršėnas "ZnO nanostulpelių auginimas, savybių tyrimas bei taikymas jutikliams, 39-oji Nacionalinė Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius 2011.10.6 – 2011.10.08.
- K8 T. Serevičius, S. Juršėnas, Solution-grown ZnO nanorods: properties and applications, IWZnO 2012, Nice, France, 2012.09.11-2012.09.14.
- K9 T. Serevičius, R. Komskis, R. Rimkus, P. Adomėnas, S. Tumkevičius, A. Gruodis, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Dinaftil-epoksi-karbazolo dariniai optoelektronikos taikymams, Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, 2015.06.17-2015.06.19.

Patentai:

P1 2014.03.25 **LR patentas** (Nr. 6012). S. Juršėnas, S. Tumkevičius, K. Kazlauskas, V. Jankauskas, T. Serevičius, P. Adomėnas, R. Rimkus, "Nauji 1,5-dipakeisti 11-oksa-3-aza-3H-3-alkil- (arba aril-) dibenzo[a,m]indeno[2,1,7,6-ghij]pleiadenų junginiai, jų sintezė ir taikymas optoelektronikoje“.

P2 2015.01.26 **LR patentas** (Nr. 6153). S. Juršėnas, K. Kazlauskas, V. Jankauskas, T. Serevičius, R. Komskis, O. Adomėnienė, P. Adomėnas, „Nauji 2,2',10,10'-pakeisti 9,9'-biantracėnai, jų sintezė ir taikymas optoelektronikoje“

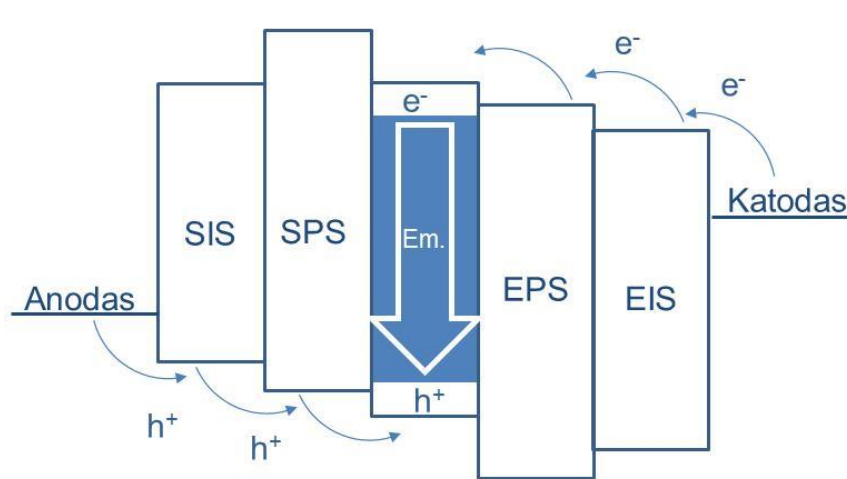
II. OLED SPINDUOLIŲ RAIDA

2.1. Organiniai šviestukai: istorija, medžiagos, struktūra, fizikiniai vyksmai

2.1.1. Pirmieji organiniai šviestukai ir tipinė OLED sandara

Organinių šviestukų ištakos siekia XX a. 7 dešimtmečio pradžią, kuomet pirmą sykį buvo stebėta antraceno kristalų elektroliuminescencija [5]. Šiuo atveju eksperimentas buvo gana paprastas, prietaisą sudarė tik 10-20 μm storio antraceno kristalas, prie kurio buvo tiesiogiai prijungti kontaktai, o elektroliuminescencija buvo stebėta esant 400 V įtampai. Antracenas ir toliau išliko populiari medžiaga elektroliuminescencijos tyrimams. XX a. 7 dešimtmečio pabaigoje kristaliniai antraceno šiuolaikinių šviestukų pirmtakai jau demonstravo gana nemažą išorinį kvantinį našumą, siekiantį iki 6% [6]. Tačiau kristalų pagrindu padaryti šviestukai nebuvo perspektyvūs, siekiant pagaminti mažų matmenų ir našius prietaisus, nes reikėjo gana didelių matmenų kristalų, kuriems šviesti reikėjo aukštos įtampos ir nemažų srovės stripių, tad buvo susitelkta į plonų amorfinių sluoksnių tyrimus. Šiuolaikinio OLED struktūra buvo pasiūlyta 1987 metais dviejų Kodak firmos tyrėjų C. V. Tang ir S. A. Van Slyke [7]. Jie pirmieji pasiūlė heterosandūros koncepciją, kuomet keli ploni amorfiniai organiniai sluoksniai atliko tam tikrą funkciją. Rekombinacija vyko ploname amorfiniame aliminio trichinolino (Alq_3) sluoksnyje, kuris dar atliko ir elektronų injekcijos ir pernašos iš katodo funkciją, o skylių pernašos funkciją atliko atskiras plonas tetrafenildiamino darinio sluoksnis. Tai buvo pirmasis kelių plonų (medžiagų sluoksniai buvo 50-100 nm storio) medžiagos sluoksnių prietaisas, dirbantis esant žemai įtampai, tikras šiuolaikinio OLED pirmtakas. Tokia struktūra turi keletą didelių privalumų – rekombinacijos sritis patraukiama nuo kontaktų, panaudojus keleto medžiagų, su skirtingu energijos lygmenų išsidėstymu, sluoksnis yra sumažinamas krūvininkų injekcijos barjeras, subalansuojamos srovės. Šio

žalios spalvos OLED našumas siekė 1%, o šviesinis efektyvumas – 1 lm/W. Per pastaruosiuos metus OLED struktūra vis sudėtingėjo, daugėjant funkcinų sluoksnių skaičiui. Būdinga šiuolaikinio OLED struktūra ir energijos lygmenų diagrama yra pavaizduota 1 pav. Dažniausiai būna naudojami 5 pagrindiniai funkciniai sluoksniai, kartu su anodu ir katodu. OLED struktūra yra vakuuminio garinimo būdu formuojama ant skaidraus padėklo su plonu struktūruotu ITO sluoksniu, kuris atlieka anodo funkciją. Toliau ant padėklo yra garinami skylių injekcijos (SIS) pernašos (SPS) sluoksniai, užtikrinantys efektyvią skylių injekciją ir pernašą, taip pat elektronų blokavimo funkciją. Trečiasis ir vidurinis (Em.) yra emisinis sluoksnis, kuriame vyksta eksitonų rekombinacija. Ketvirtasis ir penktasis sluoksniai yra elektronų pernašos (EPS) ir injekcijos (EIS) sluoksniai, užtikrinantys efektyvią elektronų injekciją iš katodo ir tolesnę jų pernašą bei stabdo priešingo poliškumo krūvininkų nepageidaujamą injekciją. Tinkamai parinkus organinių medžiagų energijos lygmenis (žema HOMO energija SIS ir SPS medžiagoms ir aukšta LUMO energija EPS ir EIS) bei parinkus medžiagas su dideliu krūvininku judriu, užtikrinamas žemas krūvininkų injekcijos barjeras, subalansuojamos elektronų ir skylių srovės bei suformuojama efektyvi elektronų ir skylių rekombinacijos sritis. Nedidelė šviečiančios medžiagos („svečio“) koncentracija dažniausiai yra įterpiama į platesnio draustinių energijų tarpo medžiagos („šeimininko“) sluoksnį, siekiant išvengti žalingo fluorescencijos koncentracinio gesinimo ir efektyviai lokalizuoti krūvininkus. Kartais krūvininkų injekcijos ir pernašos funkcijas atlieka vienas ir tas pats daugiafunkcinis sluoksnis. Tai pat pageidautina, kad ir šviečianti medžiaga („svečias“) turėtų pakankamai aukštą ir skylių ir elektronų judrį, kad rekombinacinė sritis nesusidarytų ties sluoksniu riba, kur padidėja tikimybė susidaryti nepageidaujamiems kompleksams (pvz. eksipleksams).



1 pav. Tipinė daugi sluoksnių OLED struktūra ir energijos lygmenų diagrama. Sutrumpinimai paaiškinti tekste.

2.1.2. Tipinės OLED funkcinių sluoksnių medžiagos

Gaminant organinius šviestukus yra naudojama gausybė įvairių molekulių medžiagų. Šiame darbe apžvelgsime tik monomerinius junginius ir nesigilinsime į polimerinių molekulių ypatybes. Mažamolekuliniai puslaidininkiai parenkami taip, kad jų elektroninių lygmenų energijos atitiktų sluoksnių funkciją, taip pat, kad būtų termiškai stabilūs, pasižymėtų efektyviu krūvininkų transportu taip pat turėtų aukštą fluorescencijos kvantinę našumą. Pavyzdžiui, skylių injekcijai ir pernašai dažniausiai yra naudojamos tokios medžiagos, kaip α -NPD (N,N'-bis(naftalen-1-yl)-N,N'-bis(fenil)-2,2'-dimetilbenzidinas), mCP (1,3-bis(karbazol-9-yl)benzenas), TPD (N,N' -bis(3-metilphenil)-N,N' -bis(fenil)-benzidinas), m-MTDATA (4,4',4''-tris[fenil(m-tolil)amino]trifenilaminas), TAPC (di-[4-(N,N-di-p-tolil-amino)-fenil]cikloheksanas), NPB (N,N'-bis(naftalen-1-yl)-N,N'-bis(fenil)-benzidinas). Šios medžiagos pasižymi neblogu skylių dreifo judriu ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$) [8]) ir aukštu jonizacijos potencialu. Tuo tarpu elektronų injekcijos ir pernašos medžiagos turėtų išsiskirti žema elektronų giminingumo energija, įgalinančia efektyvią elektronų injekcija, bei aukštu elektronų dreifo judriu. Kadangi organiniai junginiai dažniausiai yra skylinio laidumo, elektronų pernašos medžiagos yra retesnės. Dažniausiai EPS ir EIS naudojami įvairūs metalų

chelatai, oksadiazolo junginiai, piridino [9], triazino junginiai [10] ir pan. Viena iš populiariausių medžiagų yra Alq₃ (tris(8-hidroki-chinolino)aliuminis), taip pat dažnai naudojamos BCP (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolinas), Bphen (4,7-difenil-1,10-fenantrolinas), PPT (2,8-bis(difenilfosforil)dibenzo[b,d]tiofenas), TPBi (2,2',2''-(1,3,5-benzinetril)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazolas) ar TmPyPB (1,3,5-tri[(3-piridil)-fen-3-il]benzenas). Elektronų judris, lyginant su skylių judriu, dažniausiai būna mažesnis bent eile, kaip Bphen atveju ($\mu_h = \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ir $\mu_e = \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [11]), tačiau būna ir gerokai mažesnis, kaip Alq₃ ($\mu_e = 10^{-6} - 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [12]) ar BCP ($\mu_e = 7-9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [13]) atvejais. Tarp elektronų ir skylių injekcijos/pernašos sluoksnių būna patalpintas rekombinacinis sluoksniu, kurį dažniausiai sudaro dviejų organinių medžiagų mišinys, kur šviečianti medžiaga („svečias“) yra garinta kartu su platesnio draustinių energijų tarpo junginiu („šeimininku“). Šviečiančios medžiagos koncentracija dažniausiai siekia 3-8% m.d., siekiant išvengti nepageidaujamo fluorescencijos koncentracinio gesinimo, taip pat siekiant efektyviai lokalizuoti sužadimą. „Svečio“ ir „šeimininko“ sistema parenkama atsižvelgiant į tai, kokios spalvos šviestukas yra daromas: medžiaga „šeimininkas“ visada pasirenkama su didesne tripleto energija, tam kad eksitonai būtų efektyviai lokalizuoti šviečiančioje medžiagoje. Populiariausios šviečiančios medžiagos yra įvairūs antraceno, karbazolo, fluoreno, pireno junginiai, kurie bus detalčiau pristatyti vėliau, o medžiagos - „šeimininkai“ dažniausiai naudojami tokie junginiai, kaip mCP, DPEPO, PPT, TcTa (4,4',4''-tris(karbazol-9-il)trifenilaminas), CBP (4,4'-bis(karbazol-9-yl)bifenilas), CzSi (9-(4-tert-butylfenil)-3,6-bis(trifenilsilil)-9H-karbazolas) ar UGH-2 (1,4-bis(trifenilsilil)benzenas). Visi jie išsiskiria aukštai esančiais tripletų lygmenimis (E_T), pvz. mCP, $E_T = 2.9 \text{ eV}$, DPEPO, $E_T = 3.1 \text{ eV}$ [14]. UGH šeimos medžiagos pasižymi ypatingai aukštai esančiais tripletų lygmenimis ($E_T \approx 3.5 \text{ eV}$ [15]), tad gali būti efektyviai panaudotos net ir su mėlynais spinduliais.

OLED struktūra keitėsi kartu su funkcinių sluoksnių medžiagų raida. Didžiausi pokyčiai vyko kuriant naujas šviečias medžiagas, stengiantis didinti

fluorescencijos kvantinį našumą, krūvininkų judrį bei mažinant koncentracinį gesinimą. Kita problema yra sukinių draudimas, kuomet, esant injekcijai iš elektrodų, sukinių statistika lemia, kad 25% sukurtų eksitonų bus singuletiniai ir 75% eksitonų - tripletiniai. Tripletiniai eksitonai yra ilgai gyvuojantys ir dažniausiai rekombinuojantys nespindulinių būdų, tad nepanaudojami emisijai. Šią problemą išsprendė naujos kartos spinduoliai, tripletiniai ir, galiausiai, uždelstosios fluorescencijos spinduoliai [16], [17]. Detaliau spinduolių raida aprašyta 2.2 skyrelyje.

2.1.3. OLED išorinis našumas

Organinio šviestuko parametrus apsprendžia ir struktūriniai pačio prietaiso ypatumai, ir ji sudarančių molekulių savybės. OLED darinio išorinis kvantinis našumas (EQE) priklauso nuo keturių parametrų – emisinio sluoksnio fluorescencijos kvantinio našumo (η), singuletinių ir visų eksitonų santykio (γ), srovių balanso rodiklio (κ) ir ištrūkos efektyvumo (χ). Šie parametrai yra susieti tokia lygtimi:

$$\text{EQE} = \eta \times \gamma \times \kappa \times \chi. \quad (2.1)$$

Emisinio sluoksnio fluorescencijos kvantinis našumas priklauso nuo molekulių struktūros ir jų plevėdaros savybių. Svarbu užtikrinti, kad tarpmolekulinės sąveikos kietame sluoksnyje būtų kuo mažesnės, kas užtikrintų mažą fluorescencijos koncentracinį gesinimą, kuris yra pagrindinis mažo Φ_F kietame sluoksnyje priežastis. Singuletinių ir tripletinių eksitonų santykį nustato molekulės struktūra. Kaip buvo minėta anksčiau, singuletiniuose spinduoliuose, esant injekcijai iš elektrodų, tik 25% eksitonų tampa singuletiniais, tad santykis γ , šiuo atveju, yra $\frac{1}{4}$. Fosforescenciniams ir TADF spinduoliams, dėl prieš tai aptartų priežasčių, šis santykis yra siekia iki 1. Likusieji du parametrai priklauso nuo OLED struktūros. Srovių balanso rodiklis optimizuotame OLED dažniausiai siekia 1. Esant prastam srovių balansui, dažniausiai OLED įsijungimo srovė būna gana didelė, nes vienos rūšies krūvininkų yra gerokai daugiau. Šviesos ištrūkos koeficientas įprastos

struktūros (žr. 1 pav.) šviestukams siekia 0,2 – 0,25. Šis koeficientas gerokai išauga molekules orientuojant, kuomet ištrūkios koeficientas beveik siekia 0,4 [18]. Ilgą laiką molekulių orientavimas buvo taikomas tik gaminant OLED, tačiau neseniai buvo pademonstruota galimybė orientuoti molekules ir gaminant šviestuką liejimo būdu [19]. Šių keturių parametrų sandauga $(1 - \frac{1}{4}) \times 1 \times 1 \times (0,2 - 0,25)$ yra lygi 0,05 – 0,25, kuomet tikėtina fluorescencinio šviestuko IKN vertė siektų iki maždaug 0,05, o fosforescencinio arba TADF – iki -0,25.

Kaip matome, srovių balansas bei rekombinacijoje dalyvaujančių eksitonų dalis jau siekia 1, tad egzistuoja du pagrindiniai parametrai, kuriuos dar reikia tobulinti, norint padidinti organinių šviestukų išorinį našumą. Tai šviesos ištrūkios efektyvumas, kuris sėkmingai gerinamas formuojant fotonines struktūras, ir į kurio problematiką nesigilinsime šiame darbe. Emisinio sluoksnio kvantinio našumo didinimas yra viena iš opių problemų. Žvelgiant plačiau, technologinių problemų ir siekių spektras yra gerokai platesnis. Yra siekiama mažinti funkcinių sluoksnių OLED skaičių, kuriant našias multifunkcines molekules, kurios pačios atliktų keletą funkcijų, atsisakyti būtinybės talpinti spinduolių molekules į „šeimininko“ sluoksnį, taip pat atsisakyti sudėtingų bei brangių garinimo procesų bei gaminti OLED struktūras jas liejant iš tirpalo. Todėl praktiniams taikymams vis dar geras pasirinkimas yra nebrangūs ir technologiškai singuletiniai spinduoliai.

Šio darbo objektas yra modernūs OLED spinduoliai, todėl žemiau aptarsime OLED spinduolių savybes bei jų inžinerijos gaires.

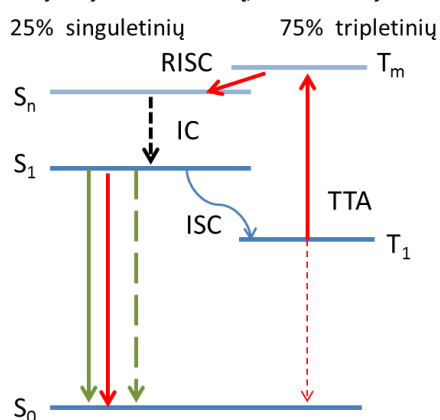
2.2. Molekuliniai spinduoliai

Per pastaruosius keliasdešimt metų buvo sukurti ir įdiegti trijų kartų spinduoliai – fluorescenciniai, fosforescenciniai bei TADF spinduoliai. Kiekvienas jų turi savų trūkumų bei privalumų, kuriuos trumpai apžvelgsime.

Fluorescenciniai spinduoliai buvo patys pirmieji, kurie buvo pritaikyti elektroliuminescencijai. Dėl sukinių statistikos, tik 25% eksitonų galėjo būti

panaudojami elektroliuminescencijai, kas žymiai riboja OLED efektyvumą. Nežiūrint to, pačių našiausių singuletinių OLED našumas siekia beveik 10%, kas yra daug daugiau, nei būtų galima tikėtis (iki 5%, nenaudojant fotoninių ištrūkų gerinančių darinių). 10% našumas jau yra palyginamas su fosforescencinių ar TADF šviestukų našumu. Minėtas EQE išaugimas yra dėl tripletų sklaidos [20], kuomet iki pusės tripletinių eksitonų gali būti vėl atversti singuletiniais. Tripletų anihiliacijos schema pavaizduota 2. pav.

Po injekcijos iš elektrodų, susiformuoja būsenų:



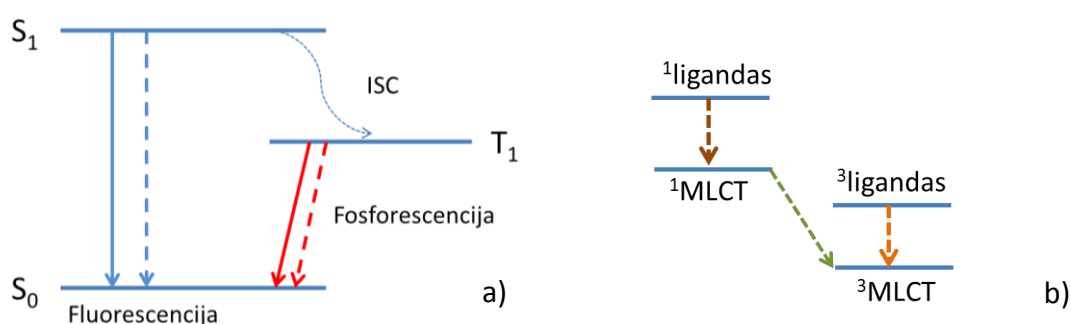
2. pav. Tripletų anihiliacijos schema.

Vykstant injekcijai iš elektrodų net $\frac{3}{4}$ eksitonų, dėl sukinių statistikos, virsta tripletiniais. Likusieji singuletiniai eksitonai rekombinuoja spinduliniu (žalia linija) arba nespinduliniu (žalia brūkšniuota linija) būdais. Esant pakankamai tripletų koncentracijai (T_1), dalis jų pradeda sąveikauti ir vykstant sklaidai vienas iš sąveikoje dalyvavusių eksitonų rekombinuoja nespinduliniu būdu (S_0 , raudona brūkšniuota linija) ir atiduoda savo energiją kitam eksitonui. Šis eksitonas, sužadintas į kurį nors metastabilų lygmenį (T_m), gali virsti atgal į singuletinį (lygmuo S_n). Įvykus vidinei konversijai, „atversti“ eksitonai rekombinuoja (S_1), sąlygodami uždelstąją elektroliuminescenciją (raudona ištiesinė linija):



TTA leidžia padidinti šviestukų IKN iki maždaug 12.5%, esant standartiniam ištrūkimo parametrui [21], tačiau TTA pasireiškia ne visada, o tik esant tinkamai energijos lygmenų struktūrai.

Tokie gana neefektyvūs (išskyrus spindulių, kuriose pasireiškia TTA) singuletiniai spinduliai buvo ilgą laiką naudojami gaminant OLED prietaisus, kol nebuvo sugalvota, kaip priversti tripletinius eksitonus efektyviai dalyvauti emisijoje. Galima arba paversti tripletus trumpai gyvuojančiomis būsenomis ir išnaudoti fosforescenciją, arba paversti tripletus singuletiniais eksitonais.

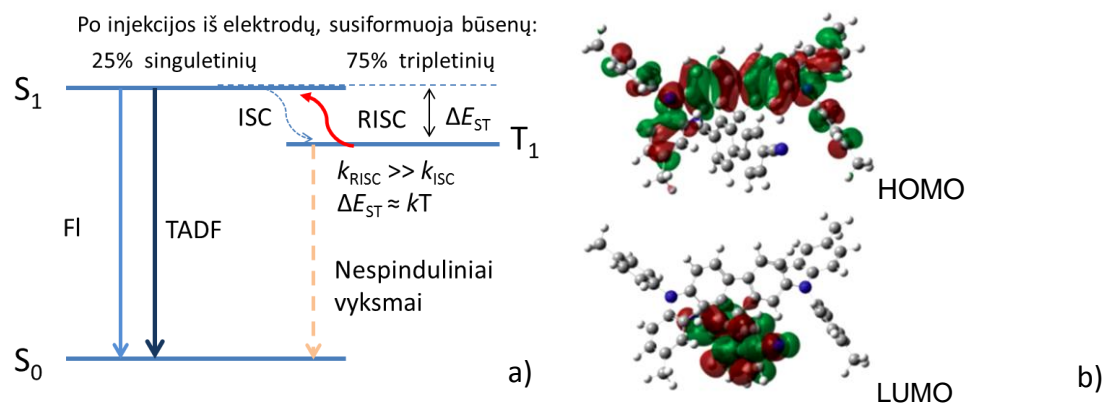


2 pav. a) Singuletinių (S) ir tripletinių (T) būsenų diagrama. Ištiesinės ir taškuotos linijos atitinka spindulinę ir nespindulinę relaksacijos kanalus. b) Sužadavimo relaksacijos schema metalo ligando kompleksuose [16].

Pirmasis būdas realizuotas panaudojant trumpai gyvuojančius Ir ir Ru metalų ligandų kompleksus [16], [22]. Paprastai tripletinės būsenos (žr. 2 pav. a dalį) yra ilgai gyvuojančios bei linkusios rekombizuoti nespinduliniu būdu. Tačiau tam tikrose medžiagose, būtent įterpus Ru, Ir, Pt ar Os sunkų atomą, kuomet delokaluota konjuguotų elektronų sistema molekulės organinėje dalyje (ligande) apima ir sunkųjį atomą, singuletinių ir tripletinių eksitonų būsenos susimaišo bei dėl stiprios elektronų ir orbitinės sąveikos, tripletinė būseną tampa iš dalies leistina. Singuletinis ligando eksitonas (žr. 2 pav. b dalį) sparčiai relaksuoja į metalo ligando $^1\text{MLCT}$ būseną, kuri pasižymi itin efektyvia interkombinacine konversija, po to į $^3\text{MLCT}$ būseną, iš kurios ir vyksta fosforescencija. Tokių fosforescencinių spindulių sužadintų būsenų gyvavimo trukmė sumažėja iki keletos ar keliasdešimt mikrosekundžių. Fosforescenciniai, dažniausiai Ir, spinduliai yra plačiai taikomi gaminant

OLED. Tačiau fosforescenciniams spinduoliams pagaminti reikia retųjų žemių metalų, Ru ar Ir, taip pat fosforescenciniai OLED, ypač mėlynieji, rodo gana prastą stabilumą.

Antrasis būdas panaudoti tripletų energiją, išnaudojant termiškai aktyvuotą uždelstą fluorescenciją, technologiškai išspręstas visai neseniai. 2009 m. tyrėjai iš Organinės fotonikos ir elektronikos tyrimų centro (OPERA, Japonija) vadovaujami prof. Chihaya Adachi realizavo naują metodą, panaudojant krūvio pernašos kompleksus. Nors TADF efektas pirmą sykį stebėtas 1961 metais [23], tačiau iki pat 2009 metų [24] nebuvo pasiūlyta molekulių, kuriuose šis mechanizmas būtų pakankamai našus. Metodo esmė yra sumažinti energijos tarpą tarp singuletinių bei tripletinių eksitonų būsenų, kuomet šiluminė energija yra palyginama su energijos barjeru, reikalingu singuletiniams sužadiniams virsti tripletiniais (žr. 3 pav. a dalį). Šis efektas pasireiškia dviejų tipų molekulėse: metalo – organiniuose kompleksuose bei molekulėse su donoriniais bei akceptoriniais fragmentais. Metalo – organiniai TADF kompleksai yra labai panašūs į jau aptartus fosforescencinius spinduolius, tačiau šiuo atveju yra panaudojami kiti metalai – varis, sidabras, auksas ar alavas. Tokiu būdu gerokai sumažėja spin-orbitinės sąveikos stipris bei fosforescencijos efektyvumas, tačiau tokiuose kompleksuose ΔE_{ST} gerokai sumažėja bei tampa įmanoma atgalinė interkombinacinė konversija. Tačiau, kaip ir fosforescencinių spinduolių atveju, tokie junginiai yra gana sudėtingos struktūros, kuomet yra reikalingas sunkus atomas.



3pav. a) TADF procesų schema. b) TADF molekulės su donoriniais bei akceptoriniais fragmentais krūvio tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO [25].

Kitas būdas yra konstruoti tokias molekules, kuriose krūvio tankis HOMO ir LUMO būtų efektyviai atskirtas. Kaip žinome, ΔE_{ST} yra lygus dvigubai pakaitinės energijos vertei (2.3), kuri, tuo tarpu, priklauso nuo banginių funkcijų HOMO (ϕ_H) ir LUMO (ϕ_L) persiklojimo (2.4) [17]:

$$\Delta E_{ST} = 2J, \quad (2.3)$$

$$J = \iint \phi_L(1)\phi_H(2) \left(\frac{e^2}{r_1-r_2} \right) \phi_L(2)\phi_H(1) dr_1 dr_2, \quad (2.4)$$

čia e yra elektrono krūvis, o r_1 ir r_2 – koordinatės. Molekulėse, išsiskiriančiose krūvio pernašos būsenomis, elektronų tankis HOMO ir LUMO yra lokalizuotas skirtingose molekulės dalyse (žr. 3 pav. b dalį), kas lemia mažą jų sanklotą. Iš kitos pusės, energijų tarpas tarp singuletinių ir tripletinių sužadintų būsenų priklauso nuo tos pačios sanklotos dydžio – kuo sanklota mažesnė, tuo ΔE_{ST} yra mažesnis. Tokiu būdu, CT molekulėse yra pasiekama, kad tripletinės būsenos būtų termiškai sužadintos ir įgytą energiją, pakankamą įveikti energetiniam barjerui (ΔE_{ST}) tarp tripletinių ir singuletinių būsenų – tripletai gali būti termiškai aktyvuojami ir virsti singuletiniais. Šie „atverstieji“ eksitonai rekombinuoja sąlygodami uždelstosios fluorescencijos atsiradimą. Tokių būdų galima pasiekti, kad iki 100% injektuotų tripletų būtų singuletiniai. TADF molekulių su donorių-akceptorių fragmentais inžinerija, yra viena iš labiausiai plėtojamų temų šiuolaikinėje organinėje optoelektronikoje

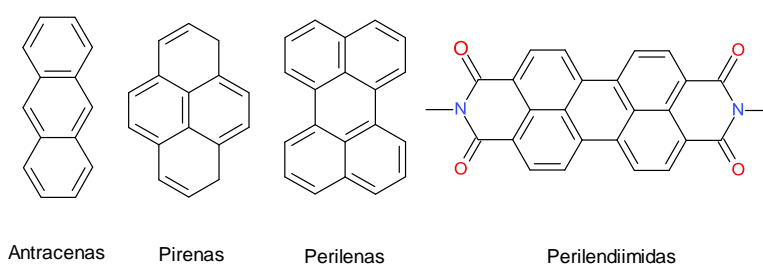
Tolimesniuose skyreliuose trumpai aptarsime populiariausius kiekvieno tipo spinduolių ir jų OLED parametrus.

2.2.1. Fluorescenciniai spinduoliai

Paprastai tai dažniausiai paprastos struktūros, standžios π -konjuguotos molekulės: antraceni, pirenai, perilenai, perilenodiimidai ir kt (žr. 4 pav.). Standi molekulės struktūra užtikrina mažą nespindulinę relaksacijos spartą bei našią fluorescenciją, tačiau dėl plokščios struktūros, molekulės geba efektyviai kristalizuotis, kas gerokai apsunkina jų panaudojimą OLED. Kristalizacijos

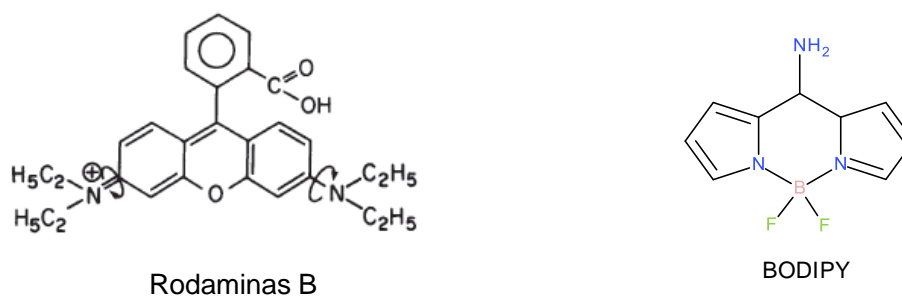
problema išsprendžiama konstruojant sudėtingesnės struktūros molekules, įvedant erdvinis skyriklius ir funkcines grupes.

Jungiant fluorescencines molekules į ilgas grandines, gaunami polimeriniai singuletiniai spinduoliai, kurių savybės yra panašios į monomerinių. Vieni populiariausių yra PPV [26], F8BT [27] ar PFO [26] polimerai. Gaminant OLED iš tokių didelių molekulių, taikomi kiti būdai – liejimas iš tirpalo. Kadangi tai yra pigiau ir paprasčiau, nei garinti vakuume, polimeriniai spinduoliai yra populiarūs.



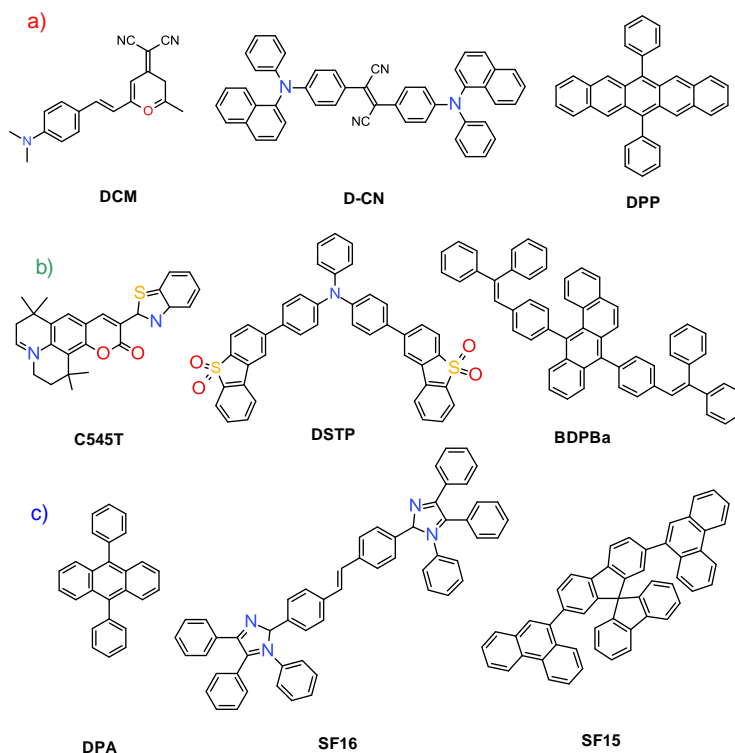
4 pav. Keleto paprastos struktūros fluorescencinių spinduolių struktūros.

Atskira medžiagų klasė yra lazeriniai dažalai. Bendra jų ypatybė yra ta, kad šių molekulių spindulinės rekombinacijos trukmė yra labai trumpa, kas lemia labai didelį fluorescencijos kvantinį našumą. Lazerinėms medžiagoms keliamas labai aukšto krūvininkų judrio reikalavimas, todėl jose turi būti rastas kompromisas tarp glaudaus pakavimosi ir fluorescencijos gesinimo. Tokiais pačiais principais konstruojamos ir šiuolaikinės molekulės lazeriniams taikymams, tokios kaip įvarūs fluoreno, karbazolo ar stilbeno junginiai [28]–[30]. Plačiai žinomi lazeriniai dažalai kaip rodaminas, ar BODIPY (žr. 5 pav.).



5. pav. Lazerinių dažalų pavyzdžiai: Rodaminas B ir BODIPY.

Keletas įvairių raudonos, žalios ir mėlynos spalvos fluorescencinių spinduolių yra pavaizduota 6 pav.



6 pav. Fluorescencinių spinduolių pavyzdžiai: a) raudoni, b) žali, c) mėlyni.

Vieni populiariausių raudonų fluorescencinių spinduolių yra DCM tipo spinduoliai [31]. Nors OLED iš DCM tipo spinduolių EQE viršijo 2%, tačiau stiprus koncentracinis gesinimas gerokai apsunkino molekulių panaudojimą. Koncentracinis gesinimas gerokai sumažėja donor-akceptorinėms molekulėms, tokioms kaip D-CN [32], kuomet dipol-dipolinė sąveikia neleidžia molekulėms glaudžiai pakotis. Šiuo atveju OLED išorinis kvantinis našumas buvo apie 1%, tačiau gerokai išaugo šviesinis efektyvumas (virš 30 kartų [33]). DCM ir D-CN yra gana sudėtingos molekulės su įvairiais heteroatomais, tačiau konjugaciją galima išplėsti ir tiesiog ilginant poliacenų molekules prijungiant vis daugiau benzeno žiedų, kaip DPP atveju [34]. OLED iš difenil-pentaceno (DPP) išsiskyrė gana vidutiniu efektyvumu (šviesinis efektyvumas 1500 cd/m^2), tačiau šis darinys išsiskyrė kita ypatybe – šviestuko EQE beveik nemažėjo didėjant srovės tankiui plačiame srovės tankių ruože. Kaip matome, raudonų fluorescencinių OLED našumas tesiekia keletą procentų. Pagrindinė to

problema yra ta, jog mažėjant draustiniam energijų tarpui, nespindulinės rekombinacijos trukmė auga eksponentiškai (dėl draustinių energijų tarpo taisyklės) [35].

Žaliosios spalvos šviestukai yra patys našiausi. Žalios spalvos spinduolių energijos lygmenų struktūra yra labai palanki. Kaip jau buvo minėta, raudonos spalvos spinduolių našumas yra mažas dėl draustinių energijų tarpo taisyklės, o mėlyniesiems spinduoliams dėl didelio draustinio energijų tarpo yra sunku pritaikyti tinkamus „šeimininkus“ bei efektyviai lokalizuoti eksitonus rekombinaciniame sluoksnyje. 6 pav. b) dalyje pavaizduota keletas tipinių žalių fluorescencinių spinduolių. Viena žinomesnių molekulių yra C545T [36], pasižyminti ypatingai aukštu fluorescencijos kvantiniu našumu tirpale, siekiančiu net 0,95. OLED su C545T rodė elektroluminescenciją ties 500 nm, o EQE siekė net 9.8 %, gerokai daugiau, nei būtų galima tikėtis iš fluorescencinio šviestuko. Toks šviestuko našumo išaugimas, tikėtina, buvo sąlygotas triplet-tripletinės anihiliacijos, apie kurią pakalbėsime kiek vėliau. Kitas žalio spinduolio pavyzdys yra DSTP [37], susidedantis iš trifenilamino ir dibenzotiofeno fragmentų. Šis junginys pasižymi ypatingai efektyvia fluorescencija ir bipoline krūvio pernaša. Pagaminto OLED IKN siekė 4,7%. Kitas būdas gauti žalios spalvos OLED yra panaudoti eksimerines būsenas, kuomet spektras yra kiek išplečiamas į ilgųjų bangų pusę. To pavyzdys yra benz[a]antraceno darinys BDPBa [38], išsiskiriantis labai aukštu skylių ir elektronu judriu, viršijančiu $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ir gana neblogu Φ_F gryname sluoksnyje (0.26). Puikios krūvio pernašos savybės leido pasiekti EQE lygu 3.5%. Reiktų pastebėti, kad gauta EQE vertė yra didesnė, nei būtų galima tikėtis iš fluorescencinio šviestuko su Φ_F , lygiu 0.26. Toks našumo išaugimas, kaip pastebi autoriai, buvo sąlygotas tripletų anihiliacijos. Derėtų paminėti dar vieną klasikinį žalią spinduolį – Alq₃ [39].

Galiausiai, keletas mėlynų fluorescencinių spinduolių yra pavaizduota 6 fig. c. Našus ir ilgaamžis mėlynasis spinduolis yra viena iš neišspręstų problemų OLED technologijose, kadangi yra sudėtinga suderinti didelį kvantinį našumą bei geras plevėdaros savybes, taip pat surasti spinduoliui

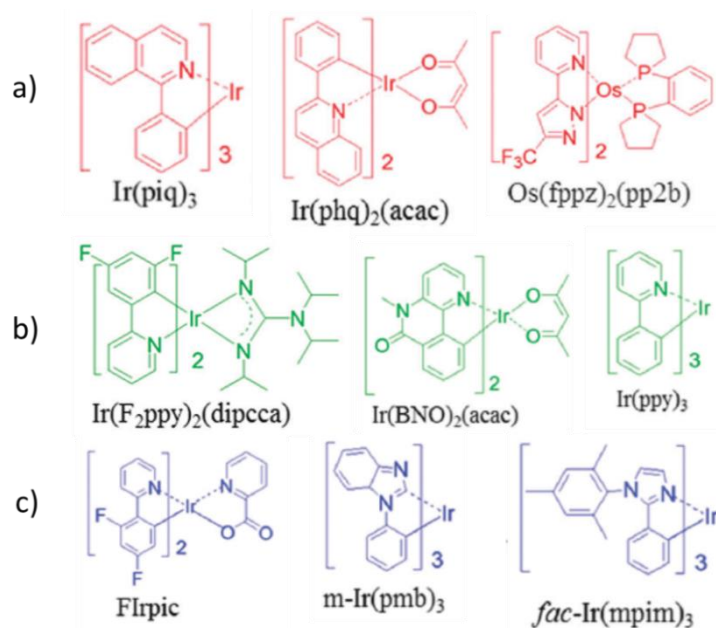
tinkamą „šeimininką“. Be to trumpų bangų spinduliuotė gali ardyti silpnesnes chemines jungtis, todėl mėlynųjų spinduolių fotostabilumo didinimas yra viena opių problemų. Vienas iš plačiausiai žinomu mėlynu spinduolių yra DPA, išsiskiriantis ypatingai našia ($\Phi_F^{\text{tirpale}} \sim 1$ ir $\Phi_F^{\text{sluoksnyje}} \sim 0.27$ [40]) emisija, tačiau fenilo pakaitų įtakos neužtenka norint sumažinti tarpmolekulines sąveikas ir gauti amorfinius sluoksnius. Šviestukai su DPA nėra labai našūs, EQE siekia 1.6% [41]. Našūs mėlynieji spinduoliai gali būti gauti ir kombinuojant funkcines grupes, tokias kaip imidiazolą. Sujungus dvi modifikuotas imidiazolo grupes su difeniletileno jungtuku gaunamas junginys SF16 [42], pasižymintis našia fluorescencija (našumas praskiestame 1-(2,5-dimetil-4-(1-pirenil)fenil)pireno „šeimininko“ sluoksnyje siekia 0.83) bei efektyvia krūvio pernaša, sąlygota imidiazolo grupės, kuri yra pasižymi efektyvia elektronų pernaša. Gauti šviestukai pasižymi labai dideliu EQE, siekiančiu net 7,7% [42]. Ši vertė yra kiek didesnė, nei būtų galima tikėtis iš fluorescencinio šviestuko su nemodifikuota struktūra šviesos ištrūkai pagerinti, tad, tikriausiai, EQE išaugimas buvo sąlygotas tripletų anihiliacijos (žiūrėti žemiau). Efektyvūs mėlyni spinduoliai gali būti konstruojami ir iš fluoreno. Fluoreno junginiai išsiskiria palankia geometrija, kuomet centrinio anglies atomo dvi jungtys leidžia įvesti statmenus erdvinius skyriklius, mažinančius fluorescencijos koncentracinį gesinimą. Pats fluorenas, nors ir yra labai efektyvus fluoroforas, tačiau dėl nedidelės π -elektronų sistemos, šviečia artimojo ultravioleto srityje. Vienas iš būdų išplėsti konjugaciją yra sujungti dvi fluoreno grupes į spiro struktūrą (junginys SF15 [43]) bei prijungti šakotas fenantreno šonines grupes. Toks junginys yra labai termiškai stabilus (stiklėjimo temperatūra 178°) bei demonstruoja našią fluorescenciją (Φ_F^{tirpale} yra 0.79). Šakota SF15 struktūra lemia tai, kad šis junginys OLED struktūros rekombinaciniame sluoksnyje gali būti naudojamas nelegiruotas. Tokiu atveju šviestuko EQE siekia net 4.99%, o šviesinis efektyvumas - 2,27 lm/W. Įterpus SF15 į mCP „šeimininko“ sluoksnį, IKN išauga iki 5.41% [43].

Apibendrinus, fluorescenciniai OLED išsiskiria fotostabilumu, gali būti daugiafunkciniai, tačiau jų našumas yra ribotas. Tačiau išnaudojant tripletų

sklaidą, našumas yra žymiai pagerinamas. Ypatingai patrauklūs yra mėlynieji fluorescenciniai spinduoliai, todėl fluorescenciniai OLED vis dar naudojami ir aktyviai tyrinėjami.

2.2.2. Organiniai šviestukai su fosforescenciniais spinduoliais

Injektuotų krūvininkų sukinių statistikos problema buvo išspręsta panaudojant fosforescencinius spinduolius [44], kuriuos retų žemių metalų ligandų pagrindu. Tokios fosforescencinės molekulės yra sėkmingai naudojamos visų spalvų OLED prietaisuose [45], kadangi leidžia žymiai padidinti EQE iki teoriškai didžiausių įmanomų 20-25% verčių, kuomet vidinis kvantinis našumas siekia beveik 1.



7 pav. Fosforescenciniai spinduoliai: a) raudonos, b) žalios ir c) mėlynos spalvos.

4 pav. pavaizduoti keletas fosforescencinių spinduolių pavyzdžių. a) dalyje matome keletą būdingų raudonų spinduolių. Dauguma iš jų yra pagaminti su iridžiu, atliekančiu sunkaus atomo vaidmenį. OLED su raudonu fosforescenciniu spinduoliu Ir(piq)₃ [46] demonstravo nepaprastai didelį EQE, siekiantį 21,4% bei nemažą šviesinį efektyvumą (24,1 lm/W). Kaip matome,

sunkaus atomo panaudojimas leido pasiekti beveik didžiausią įmanoma vidinio kvantinio našumo vertę, kuomet beveik visi sukurti tripletai rekombinavo spinduliniu būdu. Kitas panašus Ir fosforescencinis junginys yra Ir(phq)₂(acac) [47]. Raudonas OLED su Ir(phq)₂(acac) rekombinaciniame sluoksnyje parodė EQE, lygų 21% ir 29.6 lm/W šviesinį efektyvumą. Reiktų paminėti, jog šiame šviestuke spinduolio koncentracija tebuvo 1%. Ir(phq)₂(acac) derinys su Bebq₂ (bis(10-hidroksibenzo[h]ksinolino)berilis) „šeimininko“ medžiaga užtikrino ypatingai efektyvią sužadinimo pernašą į spinduolį ir našią elektroliuminescenciją [47]. Iridis nėra vienintelis metalas, kurį galima panaudoti raudonos spalvos fosforescenciniuose spinduoliuose. Du su bendraautoriais [48] panaudojo osmį ir sukūrė Os(fppz)₂(pp2b) raudoną tripletinį spinduolį, iš kurio liejimo būdu pagamintas šviestukas demonstravo neblogą EQE, siekiantį 15,6% ir 17,6 lm/W šviesinį efektyvumą.

Žalieji fosforescenciniai spinduoliai, kaip ir raudonieji, daugiausiai yra sukurti Ir pagrindu. Pavyzdžiui panaudojus Ir(F₂ppy)₂(dipcca) [49] žaliąjį spinduolį buvo gauti gana efektyvūs šviestukai, kurių EQE siekė net 28%, o šviesinis efektyvumas siekė 76,8 lm/W. Dar išpūdingesni rezultatai buvo pasiekti naudojant kitą gana populiarų Ir žalią spinduolį Ir(ppy)₃ [50]. Šiuo atveju žalio OLED našumas siekė net 29%, o šviesinis efektyvumas buvo net 133 lm/W. Tokie išpūdingi rezultatai buvo pasiekti dėl puikaus srovių balanso naudojant efektyvią elektronų transporto medžiagą (Ir(ppy)₃ atveju), tačiau svarbiausias efektas yra pagerėjusi šviesos ištrūka. Yra pastebėta, kad fosforescenciniai spinduoliai sluoksniuose dažnai turi horizontaliai orientuotus dipolinius momentus, o toks molekulių dipolinių momentų orientavimas gerokai padidina ištrūkos efektyvumą. Derinant molekulių orientavimą, didelį fluorescencijos kvantinį našumą bei efektyvią krūvininkų injekciją, galima pasiekti net 35,6% EQE žaliame šviestuke, padarytam iš Ir(ppy)₂tmd [51]. Šiuo atveju Φ_F siekė net 0,98, o orientuotų dipolių dalis siekė net 82%.

Vienas populiariausių ir labiausiai tyrinėjamų mėlynųjų fosforescencinių spinduolių yra Firpic [52] (žr. 4 pav. c)). Firpic elektroliuminescencija yra šviesiai mėlyna, stebima ties maždaug 473 nm., o šviestukų EQE siekia [45]

net iki 29%, o šviesinis efektyvumas iki beveik 48 lm/W. Toks didelis EQE, tikriausiai, buvo pasiektas dėl pagerėjusios šviesos ištrūkos, kaip jau buvo aptarta anksčiau. Kitas mėlynojo spinduolio pavyzdys gali būti m-Ir(pmb)₃ [53], pasižymintis tamsiai mėlyna elektroliuminescencija (CIE koordinatės (0,17;0.06)) tačiau mažesniu EQE, siekiančiu 5,8%. Panašiai kaip ir žalių fosforescencinių OLED atveju, pažangūs mėlynieji šviestukai demonstruoja EQE, viršijantį 30%. OLED su *fac*-Ir-(mpim)₃ spinduoliu [45] EQE siekė net 32,2%, o šviesinis efektyvumas siekė 92,2 lm/W. Toks didelis OLED efektyvumas, tikriausiai, buvo sąlygotas pagerėjusios šviesos ištrūkos.

Kaip ir fluorescencinių spinduolių atveju, siekiama sukurti multifunkcinius fosforescencinius spinduolius. Vienas iš būdų, yra kurti taip vadinamus „spinduolius – „šeimininkus“, kuomet spinduolis yra dekoruojamas įvairiais dendrimerų pakaitais, tarkime karbazolo struktūromis [54], [55]. Tokie junginiai turi keletą privalumų: šie spinduoliai sudaro amorfinius sluoksnius, o dendrimeriniai pakaitai su aukštais tripletų lygmenimis užtikrina eksitonų lokalizavimą, funkciniai dendrimerai žymiai pagerina krūvio pernašą.

Nepaisant puikių fosforescencinių šviestukų pasiekimų, ilga sužadintų būsenų gyvavimo trukmė (kelių μs eilės) lemia gana žymų OLED efektyvumo kritimą esant dideliems srovės tankio vertėms, kurio prigimtis siejama su tripletinių būsenų anihiliacija [56]–[58], kuomet vienas iš anihiliacijoje dalyvaujančių eksitonų rekombinuoja nespinduliniu būdu. Tokiu būdu TTA tampa žalingu efektu, skirtingai, nei fluorescencinių šviestukų atveju. Taip pat mėlynieji fosforescenciniai OLED kenčia nuo prasto ilgaamžiskumo. Pagrindinės to priežastys yra gaudyklių formavimasis, kuriose pagauti eksitonai rekombinuoja nespinduliniu būdu [59]. Taip pat šviestukų degradacija gali vykti dėl molekulių irimo vykstant tripletų – polaronų anihiliacijai (TPA). Susiformavos didelės energijos polaronams jų energija gali būti perduota molekulės ir trapūs metalo-lingandų ryšiai gali būti sunaikinti. Molekulių irimas vykstant tripletų-polaronų anihiliacijai nėra toks reikšmingas raudonos ir žalios spalvos spinduoliams dėl daug mažesnių polaronų energijų. Vienas iš galimų ilgaamžiškumo ilginimo būdų yra sumažinti eksitonų tankį

rekombinacinėje zonoje ir taip sumažinti TPA įtaką [60]. Taip pat, silpnus ryšius tarp metalo ir ligandų mėlynajame šviestuke gali nutraukti ir UV spinduliuotė iš pačio UV šviestuko.

Kaip matome, fosforescenciniai šviestukai yra nepaprastai našūs, jų parametrai yra gerokai geresni, nei fluorescencinių šviestukų. Raudoni ir žali šviestukai yra pakankamai ilgaamžiški (gyvavimo trukmė, kol OLED pradinis elektroluminescencijos intensyvumas nukrenta 50%, siekia 10^6 valandų [61]), tačiau mėlynų fosforescencinių OLED ilgaamžiškumas yra gerokai trumpesnis [60]. Be to retų žemių metalai yra pakankamai brangūs, o metalų ligandų sintezė sudėtingas technologinis procesas.

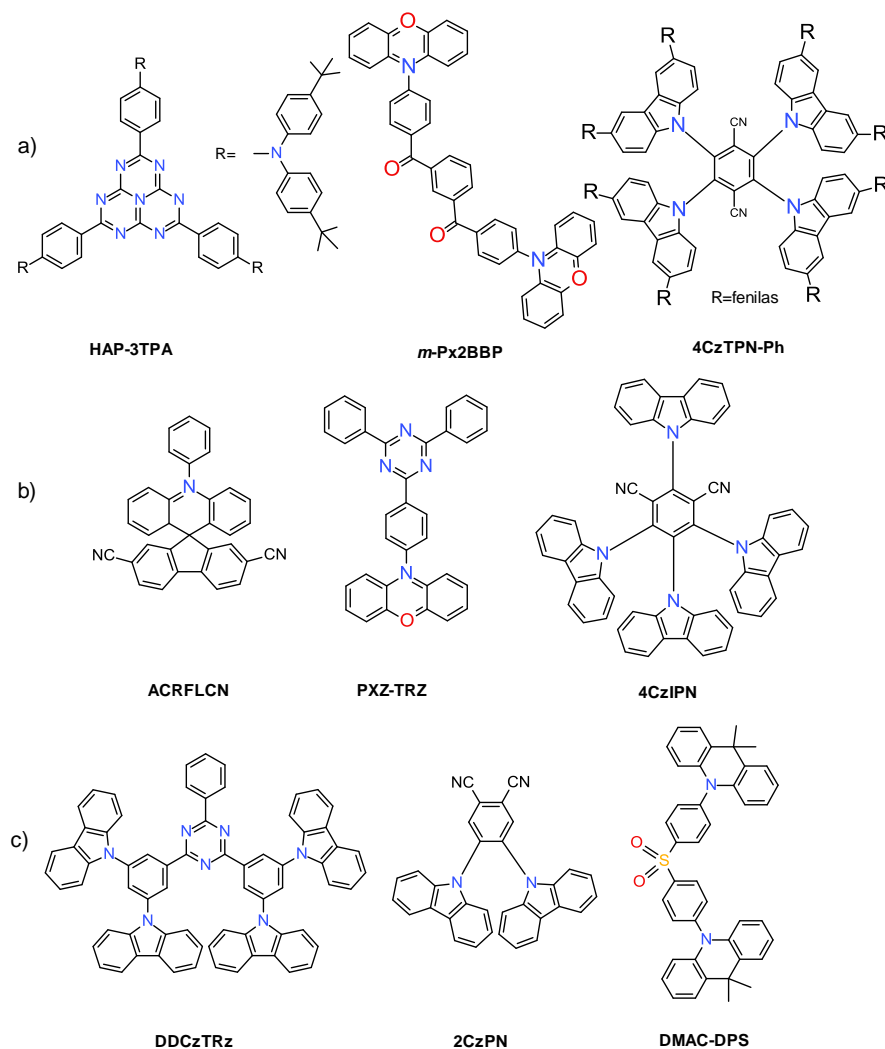
2.2.3. Organiniai šviestukai su TADF spinduoliais

TADF spinduoliai yra ypatinga organinių medžiagų klasė. Šiuo metu tai yra viena karsčiausių organinės optoelektronikos temų. Tokį didelį susidomėjimą TADF molekulės sukėlė dėl savo ypatingų savybių – galimybės 100% fotogeneruotų ar elektriškai injektuotų eksitonų panaudoti rekombinacijai nenaudojant sunkaus atomo efekto, taip žymiai supaprastinant molekulių struktūrą ir atpiginant jų sintezę.

Kaip jau buvo minėta anksčiau, TADF molekulės būna dviejų tipų – metalų kompleksai, naudojant plačiai paplitusius vario, alavo ir kt metalus, arba molekulės su donoriniais ir akceptoriniais fragmentais. Kadangi pastarosios molekulės yra bemetalės ir perspektyvesnės, šiame skyrelyje plačiau aptarsime būtent jas.

TADF molekulės be metalo kompleksų, yra sudarytos iš atskirų donorinių ir akceptorinių fragmentų, kas lemia krūvio tankio persiklojimo HOMO ir LUMO žymų sumažėjimą bei užtikrina mažą ΔE_{ST} . Pagrindiniai TADF molekulių konstrukcijų elementai yra įvairūs mažamolekuliniai poliniai pakaitai, kaip karbazolas, triazinas, akridininas tiofenas ar ciano grupės [17]. Norint užtikrinti efektyvų molekulinų orbitalių atskyrimą, donoriniai ir akceptoriniai pakaitai yra atskiriami erdvėje, naudojant erdvinius skyriklius

(kaip PXZ-TRZ atveju, žr. 8 pav.) arba polinius fragmentus sujungiant spiro jungtimi (kaip ACRFLCN atveju, žr. 8 pav.). Tokia strategija užtikrina mažą ΔE_{ST} , o molekūlės struktūros optimizavimas užtikrina aukštą Φ_F dėl neefektyvios nespindulinės rekombinacijos.



8 pav. TADF spinduoliai: a) raudoni, b) žali, c) mėlyni.

Keletas TADF molekulių pavyzdžių yra pavaizduota 8 pav. Heptazino darinys HAP-3TPA [62] rodė elektroliuminescenciją ties 610 nm, o OLED našumas siekė 17,5%, šviesinis efektyvumas – 22,1 lm/W. Kiek mažesnę našumą demonstravo benzofenono darinys *m*-PxBBP [63]. OLED su šiuo TADF spinduoliu demonstravo 4,2% EQE, kas buvo sąlygota kiek mažesnės k_{RISK} spartos. Ypatingai įdomus yra 4CzTPN-Ph [64] junginys. Keičiant ciano ir karbazolo grupių skaičių ir jų erdvinį išsidėstymą galima keisti π -konjuguotų

elektronų sistemos dydį, tad ir emisijos bangos ilgį plačiame diapazone, beveik nekeičiant Φ_F ir k_{RISK} . Raudonas TADF spinduolis 4CzTPN-Ph demonstravo elektroliuminescenciją ties 600 nm, o OLED našumas siekė 10%. 4CzTPN-Ph buvo vienas pirmųjų pademonstruotų našių raudonų TADF spinduolių.

8 pav. b) pavaizduota keletas žalių TADF spinduolių pavyzdžių. Vienas iš jų yra ACRFLCN [65], pasižymintis ganėtinai našia fluorescencija ($\Phi_F = 0,67$) bei ΔE_{ST} lygiu 28 meV. Pagamintas žalias OLED rodė našią elektroliuminescenciją, kuomet EQE buvo 10,1%, o įvertintas eksitonų formavimosi efektyvumas siekė 75-94%, kuomet įprastiems fluorescenciniams šviestukams tesiekia 25%. Kitas žalio TADF spinduolio pavyzdys yra PXZ-TRZ [66]. Šio junginio Φ_F buvo panašus kaip ir ACRFLCN ($\Phi_F = 0.657$), tačiau k_{RISK} buvo kiek didesnė, kas lėmė iki 12,5% išaugusį EQE. Vienas iš našiausių žalių TADF junginių yra karbazolo – triazino darinys 4CzIPN [64]. Šis junginys pasižymėjo dideliu našumu (0,83% praskiestame CBP sluoksnyje) bei nedidele ΔE_{ST} verte (83 meV). Visa tai lėmė didelį OLED EQE, siekiantį 19,3%, kuomet vidinis kvantinis našumas siekė iki 96%, esant 0,2 šviesos ištrūkimo efektyvumui [64]. Derėtų paminėti, kad žalios spalvos fosforescencinių ir TADF OLED darinių ilgaamžiškumas yra beveik toks pats [67].

8 pav. c) pavaizduota keletas mėlynųjų TADF spinduolių pavyzdžių. Karbazolo – triazino darinys DDCzTrZ [68], nors ir pasižymėjo gana dideliu ΔE_{ST} (270 meV), tačiau gana didelis Φ_F (0,66) bei nemaža k_{RISK} sparta leido pasiekti labai aukštą EQE, siekianti net 18,9% bei 26,2 lm/W šviesinį efektyvumą. Tokia aukšta EQE vertė beveik prilygsta fosforescencinių šviestukų efektyvumui. Kiek mažiau našus buvo šviesiai mėlynas karbazolo – ciano darinių grupės atstovas 2CzPN [64]. Šiuo atveju 2CzPN (tolueno tirpale) Φ_F siekė 0,47, o šviestuko našumas buvo 8%. Vienas iš našiausių mėlynų TADF spinduolių yra dihidroakridino ir difenilsulfono dariniys DMAC-DPS [69]. Šis junginys pasižymi labai mažu ΔE_{ST} (maždaug 8 meV), kas užtikrina labai efektyvų RISK. OLED su DMAC-DPS rodo ypatingai aukštą EQE, siekiantį 19,5%, prilygstantį fosforescenciniams šviestukams. Nepaisant to, kitas

didelis TADF OLED (ypatingai mėlynų) privalumas yra išaugęs ilgaamžiškumas. Tyrimai rodo, kad lyginant OLED, padarytą iš žalių spinduolių 4CzIPN (TADF) ir Ir(ppy)₃ (fosforescencinis), ilgaamžiškumą, šis yra maždaug dvigubai didesnis OLED su TADF spinduoliais. Daug svarbiau yra tai, kad ir mėlynų OLED su TADF spinduoliais ilgaamžiškumas yra net iki 3 kartų didesnis, lyginant su mėlynais fosforescenciniais OLED [68]. Taip pat derėtų paminėti, kad visų minėtų šviestukų rekombinaciniuose sluoksniuose šviečiančios molekulės yra patalpintos kitoje medžiagoje („šeimininke“) su aukštesniu tripleto lygmeniu, siekiant lokalizuoti eksitonus bei išvengti nepageidaujamo koncentracinio gesinimo. Tačiau neseniai Zhang ir kiti [70] pademonstravo, kad DMC-DPS ir kiti panašūs akridino junginiai taip pat demonstruoja beveik nesumažėjusį mėlynų šviestukų EQE, kuomet naudojamas grynas spinduolių rekombinacinis sluoksnis. Kitas būdas dar padidinti TADF šviestukų efektyvumą yra bandyti orientuoti molekules. Neseniai Mayr ir kiti [71] pademonstravo galimybę orientuoti TADF molekules, kuomet šviesos išstrūkos efektyvumas viršijo 0,3. TADF molekulės taip pat gali veikti kaip efektyvūs sensibilizatoriai. Nakanotani ir kiti [72] pademonstravo, kad į šviestuko rekombinacinį sluoksnį patalpinus tinkamų TADF spinduolių, fluorescencinių šviestukų našumas siekia iki 18%, gerokai daugiau, nei leidžia sukinių statistika fluorescenciniams OLED. Visi šie parodyti TADF molekulių privalumai rodo nepaprastai dideles TADF spinduolių perspektyvas.

Apibendrinus, per pastaruosius tris dešimtmečius nuo šiuolaikinio organinio šviestuko pirmtako sukūrimo, buvo nemažai pasistūmėta tobulinant ir organinių puslaidininkų molekules ir OLED struktūrą. Buvo pasiūlyti metodai leidžiantys „įdarbinti“ visus po injekcijos susidariusius eksitonus, visus juos paverčiant tripletiniais ar singuletiniais, pasistūmėta siekiant orientuoti molekules ir pagerinti šviesos išstrūką. Nežiūrint to, paprasti fluorescenciniai mėlynieji spinduoliai vis dar yra patrauklūs ir aktyviai tyrinėjami, kadangi jie fotostabilūs, jų sintezė yra paprasta, jų našumas yra

didelis, pasižymi dideliu krūvio dreifo judriu, o efektyvi tripletų anihiliacija gerokai padidina šviestukų našumą. Daugiafunkcinių singuletinių spinduolių kūrimas yra aktuali problema leidžianti sumažinti OLED funkcinių sluoksnių skaičių ir pagerinti prietaiso veikimą.

Kita aktuali tema yra TADF molekulių spinduolių struktūra-funkcija savybių supratimas ir jų optimizacija prietaise. TADF molekulių struktūros pokyčiai, parenkant tinkamas sąsajas tarp donorinių ir akceptorinių fragmentų, išlaikant reikiamą šių fragmentų banginių funkcijų sanklotą yra viena aktualių tyrimų kryptių. Tripletinių ir singuletinių sužadintų rekombinacijos vyksmų supratimas OLED prietaisuose atveria galimybes padidinti prietaisų ilgaamžiškumą bei efektyvumą.

III. TYRIMO METODAI

Antraceno junginiai buvo tiriami fluorescencinės spektroskopijos metodais, matuojant medžiagų sugerties ir fluorescencijos spektrus, fluorescencijos gesimo kinetikas, bei nustatant fluorescencijos kvantinius našumus. Matavimai buvo atliekami įvairaus būvio medžiagose – praskiestuose tirpaluose, grynuose sluoksniuose ir įterpiant molekules į polimero matricas įvairiomis koncentracijomis, taip analizuojant pavienių molekulių savybes, molekulių savybes apribojus jų fragmentų judesius bei molekulių savybes esant tarpmolekuliniai sąveikai. TADF medžiagų fluorescencijos savybių tyrimams buvo taikomi tie patys metodai, kaip ir antraceno dariniams, papildomai atliekant optinių savybių tyrimus įvairaus poliškumo terpėse įvairiose temperatūrose. Šviestukai iš TADF medžiagų buvo gaminami taikant vakuuminio garinimo technologiją, vėliau buvo atliekama jų elektroliuminescencijos savybių analizė matuojant emisijos spektrus, voltamperines charakteristikas, šviesinio efektyvumo bei išorinio kvantinio našumo priklausas nuo srovės tankio.

Papildomi antraceno darinių tyrimai buvo atlikti bendradarbiaujant su kitomis tyrimų grupėmis. Fluorescencijos savybių analizė buvo derinama su kvantcheminiais skaičiavimais, atliktais doc. A. Gruodžio, G. Kreizos bei dr. Tetsuya Nakagawa, remiantis tankio funkcionalo teorija. Antraceno darinių plevėdaros savybės buvo nagrinėjamos atliekant diferencinės skenuojančios kalorimetrijos tyrimus (S. Mačiulytė). Antraceno darinių judrio matavimus xTOF metodu [73], bei jonizacijos potencialų matavimus elektronų fotoemisijos metodu ore [74] atliko doc. V. Jankauskas.

Šiame skyrelyje trumpai aprašyta disertanto atliktų matavimų metodika. Kolegų atliktų matavimų aprašai parodyti [S1-S4] straipsniuose. Judrio matavimų bei jonizacijos potencialo nustatymo ore detalės parodytos [73, 74] darbuose.

3.1. Bandinių paruošimo būdai

Kaip jau buvo minėta anksčiau, antraceno junginiai buvo tirti trijose skirtingose terpėse – praskiestuose (10^{-6} - 10^{-5} M) tirpaluose, grynose plėvelėse bei polimero plėvelėse su skirtinga tiriamos medžiagos koncentracija. Pirmasis žingsnis ruošiant bandinius buvo jų svėrimas bei koncentruoto (10^{-3} - 5×10^{-3} M) tirpalo paruošimas. Vėliau reikiamas koncentrato tūris buvo įliejamas į 2.5 ml THF tirpiklio (standartinis vidutiniškai polinis tirpiklis, kuris buvo naudotas matuojant praskiestus tirpalus) kvarcinėse kiuvetėse (skaidriuose UV) taip gaunant praskiestą tirpalą. Paliejus koncentratą ant kvarcinio stikliuko (2 cm x 2 cm) ir išgarinus tirpiklį buvo paruošiami grynai sluoksniai. Koncentraciniai efektai buvo tiriami molekulės skirtingomis koncentracijomis įterpiant į polistireno matricą. Tiriamų molekulių koncentratas toluene buvo sumaišomas tam tikru santykiu su toluene ištirpintu polistirenu. Gautas tirpalas buvo liejamas lašinimo ant stiklinio arba kvarcinio padėklo būdu ir paliekama tirpikliui nugaruoti. Tirpikliui išgaravus, ant stiklinio padėklo susiformuodavo plonas tiriamos medžiagos sluoksnis. Visi paruošiamieji darbai buvo atliekami ore.

TADF medžiagų savybės buvo tirtos įvairaus poliškumo tirpikliuose ($1,5 \times 10^{-5}$ M koncentracijos) bei 3% m.d. DPEPO garintuose sluoksniuose (100 nm storio). Buvo pasirinkti du tirpikliai – heksanas bei toluenas, iš kurių heksanas yra visiškai nepolinis (tirpiklio dipolinis momentas yra 0), o toluenas yra nestipriai polinis (tirpiklio dipolinis momentas yra 0.36). Tolueno poliškumas yra panašus į DPEPO, kuriame disperguota medžiaga buvo tiriamame OLED struktūroje, tad gaunamas aplinkos poveikis, labai panašus į tą, kuris yra veikiančiame prietaise. ΔE_{ST} įvertintas suskaičiavus energijų skirtumą tarp fluorescencijos bei fosforescencijos spektrų užlinkio taškų.

3.2. Sugerties ir fluorescencijos spektroskopija

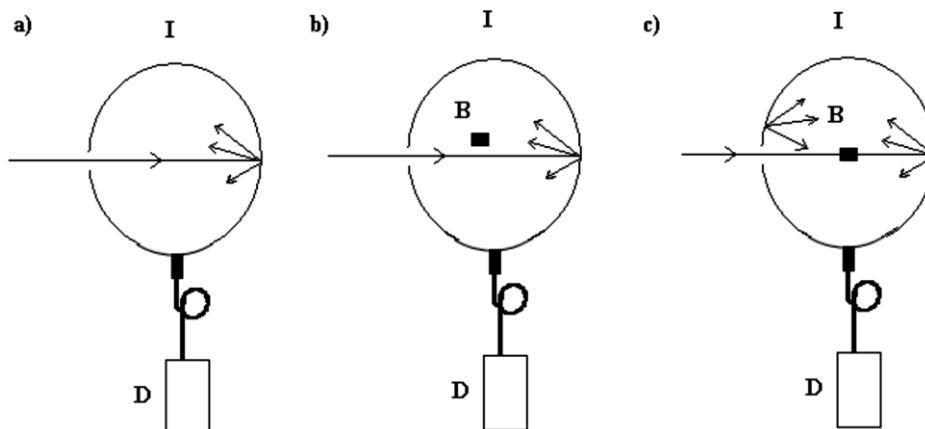
Tiriamų tirpalų sugertis buvo matuojama *Perkin Elmer Lambda 950* sugerties spektrometru. Tiriamų medžiagų nuostoviajai fluorescencijai žadinti buvo naudojama 150 W ksenono lempa, norimo bangos ilgio šviesos spindulį (spektrinės juostos plotis iki 10 nm) išskiriant monochromatoriumi. Ksenono lempos emisijos spektro trumpabangiam šlaitui nupjauti, kad nedeformuotų fluorescencijos signalo, buvo panaudotas tinkamas filtras. Bandinių fluorescencija buvo surenkama per kvarcinį šviesolaidį ir užregistruojama CCD spektrometru (*Hamamatsu PMA-11*) su programiškai įskaičiuota spektrinio jautrio korekcijos kreive. Matuojant FL spektrus, šviesolaidis buvo statomas statmenai šviesos sklidimo kryptčiai. Fluorescencijos savybių tyrimai OPERA centre Japonijoje buvo atlikti naudojant šią aparatūrą: sugerties spektrai matuoti su *Shimadzu UV 2550* sugerties spektrometru, fluorescencijos bei fosforescencijos spektrai matuoti su *Jasco FP 6500* spektrofluorometru.

3.3. Fluorescencijos kvantinio našumo nustatymas

Medžiagų fluorescencijos kvantiniam našumui įvertinti buvo naudojamas integruojančios sferos metodas [75]. Integruojančiosios sferos metodas remiasi žadinančios spinduliuotės ir tiriamojo objekto FL spektrų matavimu trijose (A, B ir C) konfigūracijose (3.1 pav.). Pirmoje A konfigūracijoje (1a pav.) yra matuojamas žadinančios spinduliuotės (mūsų atveju Xe lempos) spektras, kai sferoje nėra bandinio. B konfigūracijoje (1b pav.) spektras pamatuojamas esant bandiniui sferos viduje, o šviestuko spinduliuotei esant nukreiptai į sferos sienelę. Trečioje konfigūracijoje, šviestukas nukreipiamas tiesiai į bandinį. Bandinys pastatomas taip, kad nuo jo atsispindėjusi šviesa pataikytų į sferos vidinę sienelę ir neišeitų pro skylutę iš sferos. Iš gautų spektrų, kvantinė išėiga buvo paskaičiuojama naudojantis šia formule:

$$\Phi_F = \frac{P_C + \frac{L_C P_B}{L_B}}{L_A \left(1 - \frac{L_C}{L_B}\right)} \quad (3.1)$$

čia L (atitinkamai A, B ir C konfigūracijose) po šviestuko spektru esantis suintegruotas plotas, P – plotas, esantis po bandinio FL spektru. Šio metodo paklaida yra maždaug $\pm 5\%$.



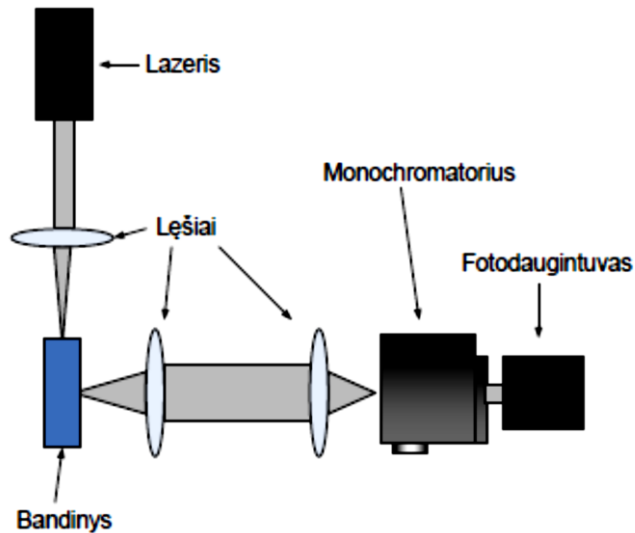
3.1 pav. Bandinio padėtis integruojančioje sferoje A (a) B (b) ir C (c) konfigūracijose: I – integruojančioji sfera, B – bandinys, D – šviesolaidis sujungtas su spektrometru.

Panašus principas buvo taikomas ir fluorescencijos kvantinio našumo matavimams OPERA centre, kur tai buvo atliekama su *Hamamatsu Quantaurus QY* absoliutaus Φ_F matavimo prietaisu.

3.4. Fluorescencijos gesimo kinetikų tyrimai

Tirpalų ir plonų sluoksnių fluorescencijos gesimo trukmės buvo pamatuotos naudojantis laike koreliuoto pavienių fotonų skaičiavimo metodu. Tyrimams buvo naudojama *PicoQuant PicoHarp 300* sistema. Fluorescencijos kinetikos matavimas prasideda trumpu puslaidininkinio lazerio impulsu (375 nm) arba puslaidininkiniu šviestuku (330 ir 450 nm), kuris sužadina bandinį ir įjungia matavimo laikmatį. Lęšis šviesos srautą fokusuoja į bandinį (žr. 3.2 pav.). Iš bandinio išspinduliuoti fotonai surenkami ir vėl suformuojamas

lygiagretus jų pluoštas. Šis pluoštas sufokusuojamas į monochromatorių. Tokiu būdu į monochromatorių atėjęs signalas yra tik fluorescencijos fotonai. Monochromatoriumi išskiriame tiriamąjį bangos ilgį, iš jo signalas patenka į detektorių.



3.2 pav. Fluorescencijos gesimo trukmės matavimo laike koreliuoto fotonų skaičiavimo metodu schema.

TCSPC yra matavimo technologija kuri skaičiuoja fotonus koreliuotus pagal laiką praėjusį nuo sužadavimo momento. Metodas remiasi keitikliu keičiančiu laiką į įtampos amplitudę, kuris gali būti suvokiamas kaip labai spartus chronometras. Kai chronometras paleidžiamas, žadinančios šviesos impulso keitiklyje pradeda tolygiai didėti įtampa. Įtampa auga tiesiškai, kol pagaunamas pirmasis fluorescencijos fotonas, kuris sustabdo šį augimą. Įtampos vertė perduodama daugiakanaliui analizatoriui, kuris skirsto gautus duomenis į kanalus, sumuoja rezultatus kiekviename iš kanalų ir gautus duomenis pateikia kaip fotonų skaičiaus nuo laiko priklausomybę. Eksperimentas tęsiamas kol gaunama apie 10000 fotonų histogramos „piko“ kanale. Taigi ši histograma parodo bandinio fluorescencijos intensyvumo evoliuciją laike.

TCSPC principas buvo taikomas ir matuojant fluorescencijos gesimo kinetikas OPERA centre su *Hamamatsu Quantaurus Tau* fluorescencijos gesimo kinetikų matuokliu.

3.5. TADF parametrų nustatymas

Įprastinės ($\Phi_F^{\text{IPRASTINĖS}}$) ir šiluma aktyvuotos (Φ_F^{TADF}) fluorescencijos kvantiniai našumai buvo įvertinti iš bendro fluorescencijos kvantinio našumo (Φ_F^{VISAS}) ir įprastinės (r_1) bei uždelstosios (r_2) fluorescencijos santykinių dedamųjų dalių fluorescencijos gesimo kinetikoje pagal šiuos sąryšius:

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (3.2)$$

$$r_1 = \frac{A_1 \tau_1}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (3.3)$$

$$r_2 = \frac{A_2 \tau_2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (3.4)$$

Čia τ_1 ir A_1 yra įprastinės fluorescencijos gyvavimo trukmė bei santykinis intensyvumas, o τ_2 ir A_2 – šiluma aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos. Bendras fluorescencijos kvantinis našumas susideda iš šių dedamųjų: $\Phi_F^{\text{VISAS}} = \Phi_F^{\text{IPRASTINĖ}} + \Phi_F^{\text{TADF}}$. Tuo tarpu: $\Phi_F^{\text{IPRASTINĖ}} = r_1 \times \Phi_F^{\text{VISAS}}$ bei $\Phi_F^{\text{TADF}} = r_2 \times \Phi_F^{\text{VISAS}}$.

Kiti TADF parametrai, tokie kaip atgalinės interkombinacinės konversijos našumas (Φ_{RISK}), interkombinacinės konversijos sparta (k_{ISK}) bei atgalinės interkombinacinės konversijos sparta (k_{RISK}) buvo apskaičiuoti remiantis šiais sąryšiais: $\Phi_{\text{RISK}} = \Phi_F^{\text{TADF}} / (1 - \Phi_F^{\text{IPRASTINĖ}})$; $k_{\text{ISK}} = (1 - \Phi_F^{\text{IPRASTINĖ}}) \times k_{\text{R}}^{\text{IPRASTINĖ}}$ bei $k_{\text{RISK}} = (k_{\text{R}}^{\text{IPRASTINĖ}} \times k_{\text{R}}^{\text{TADF}} \times k_{\text{ISK}}^{-1}) / (\Phi_F^{\text{TADF}} / \Phi_F^{\text{IPRASTINĖ}})$ [76].

3.6. OLED struktūrų bei legiruotų sluoksnių paruošimas

OLED struktūros bei legiruoti **CzT** bei **PhCzTAZ** medžiagų sluoksniai buvo gauti vakuuminio garinimo būdu. Praskiesti **CzT** bei **PhCzTAZ** medžiagų sluoksniai buvo gauti garinant (išlydžius medžiagas aukštos įtampos elektros srove ir toliau kaitinant) vakuuminėje kameroje (slėgis $<10^{-6}$ torr) 100 nm storio 3% m.d. koncentracijos sluoksnius ant kvarcinių stikliukų. OLED struktūros buvo gautos organinių medžiagų sluoksnius garinant toje

pačioje vakuuminėje kameroje tarp Al kontaktų ir struktūruotų ITO padėklų (varža $\leq 15 \Omega$). Organinių sluoksnių bei aliuminio garinimo greitis buvo 0.1 – 0.3 nm s⁻¹, kuris buvo stebimas garinimo metu osciliuojančiu kvarciniu storio matuokliu.

3.7. Elektroluminescencijos charakterizavimas

OLED struktūrų voltamperinės charakteristikos, išorinio kvantinio našumo bei šviesinio efektyvumo priklausos nuo srovės tankio buvo matuojamos su integruojančia sfera, sujungta su daugiakanaliu spetrometru (*Hamamatsu PMA-12*) bei srovės šaltiniu *Keithley 2400*.

IV. DAUGIAFUNKCINIAI ANTRACENO SPINDUOLIAI OLED TECHNOLOGIJOMS

4.1. Antraceno ir jo junginių optinės, plevėdaros, krūvio pernašos savybės bei panaudojimas OLED

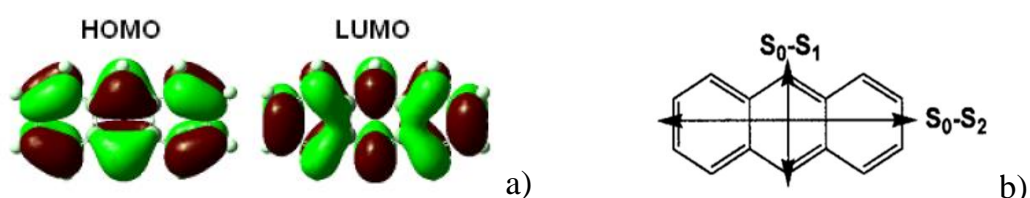
Nuo pat elektroliuminescencijos pademonstravimo 1960 – tųjų pradžioje, antracenas ir įvairūs jo junginiai yra vieni daugiausiai tyrinėjamų organinių spinduolių. Dėl paprastos simetrinės struktūros, per visą molekulę išplitusios konjuguotų π -elektronų sistemos bei našios fluorescencijos, antracenas daugeliu atveju tapo modeline medžiaga įvairiems reiškiniams tirti. Nežiūrint to, iki šiol dar yra neišspręstų problemų, kaip, pavyzdžiui, nespindulinės relaksacijos prigimtis dar nėra iki galo aiški. Šie dar neatsakyti klausimai bei patrauklios optinės bei elektrinės savybės lemia aktyvius antraceno savybių tyrimus bei taikymus labai įvairiose srityse. Antraceniui yra sėkmingai naudojami cheminiams, fotofizikiniams bei medicinos taikymams. Įvairūs antraceno junginiai yra efektyvūs fluorescenciniai žymekliai [77], cheminiai jutikliai [78], antivėžiniai preparatai [79], organiniai scintiliatoriai [80], ypatingai sėkmingai naudojami kuriant įvairius optoelektronikos prietaisus, tokius kaip tranzistorius [81], [82] organines saulės celes [83], [84] bei OLED prietaisus [85]. Fluorescenciniai, ypač mėlynieji, antraceno spinduoliai yra patrauklūs ir aktyviai tyrinėjami, kadangi jų sintezė yra paprasta, jie elektrochemiškai stabilūs, jų našumas yra didelis, taip pat antraceno junginiai pasižymi dideliu krūvio dreifo judriu, o efektyvi tripletų anihiliacija gerokai padidina šviestukų našumą [86]. Tačiau, yra sunku suderinti puikias fluorescencijos, plevėdaros bei krūvio transporto savybes, siekiant sukurti multifunkcines, paprastos struktūros molekules. Norint, kad molekulė kartu būtų ir našus spinduolis ir pasižymėtų efektyvia krūvio pernaša, reikia optimizuoti tarpmolekulinius atstumus, kad molekulės būtų pakankamai greta,

jog vyktų efektyvus krūvio transportas, tačiau molekulės kartu būtų pakankamai toli, jog nevyktų fluorescencijos koncentracinis gesinimas.

Toliau trumpai apžvelgsime įvairių antraceno darinių optines bei krūvio pernašos savybes, o taip pat antraceno darinių realizavimo OLED pasiekimus

4.1.1 Įvairūs antraceno junginiai ir jų optinės bei plevėdaros savybės

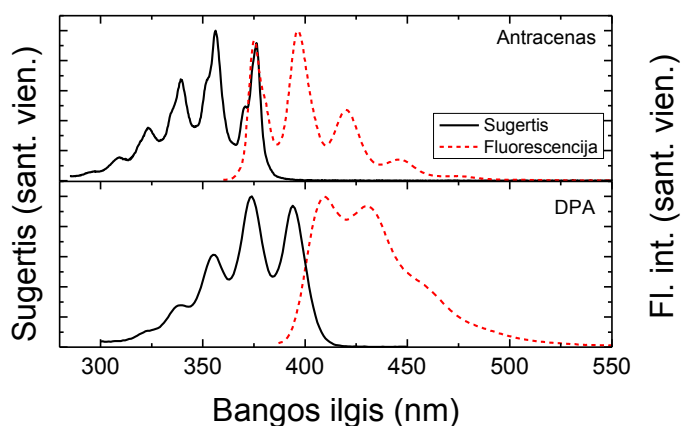
Antracenas yra plokščia konjuguota molekulė, susidedanti iš trijų benzeno žiedų (žr. 4.1 pav. a). Simetrinė molekulės struktūra lemia, jog π -konjuguotų elektronų sistema HOMO ir LUMO yra išplitusi per visą antraceno molekulę, o $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow S_2$ sugerties vyksmų dipoliniai momentai išsidėstę išilgai trumposios ir ilgosios ašies (žr. 4.1 pav. b). Standi molekulės struktūra bei nedidelė π -konjuguotų elektronų sistema lemia jos optines savybes, kurias aptarsime nagrinėdami antraceno bei vieno iš geriausiai žinomų jo darinių – DPA – fluorescencijos savybes. Antraceno bei DPA sugerties bei fluorescencijos spektrai parodyti 4.2 pav.



4.1 pav. a) Antraceno HOMO ir LUMO. Adaptuota iš [87]. b) Dipolinio momento orientacija antraceno molekuleje S_0-S_1 ir S_0-S_2 šuoliams. Adaptuota iš [40].

Antracenas sugeria ir šviečia mėlyname spektro ruože. Jo $S_0 \rightarrow S_1$ sugerties ir emisijos spektruose stebimos eilės vibroninių pakartojimų, sąlygotos standaus molekulės karkaso. Veidrodinis sugerties ir emisijos spektrų atspindys rodo, jog molekulės karkasas nesideformuoja vykstant sužadavimo relaksacijai. Nulinis vibroninis pakartojimas sugerties spektre yra ties 375 nm, taip pat kaip ir emisijos spektre. Modifikavus antraceno struktūrą aktyviose 9 ir 10 padėtyse fenilo pakaitais, yra praplečiama konjugacija bei molekulės karkasas pasidaro labilesnis. DPA atveju, sugerties spektre išlieka vibroninė

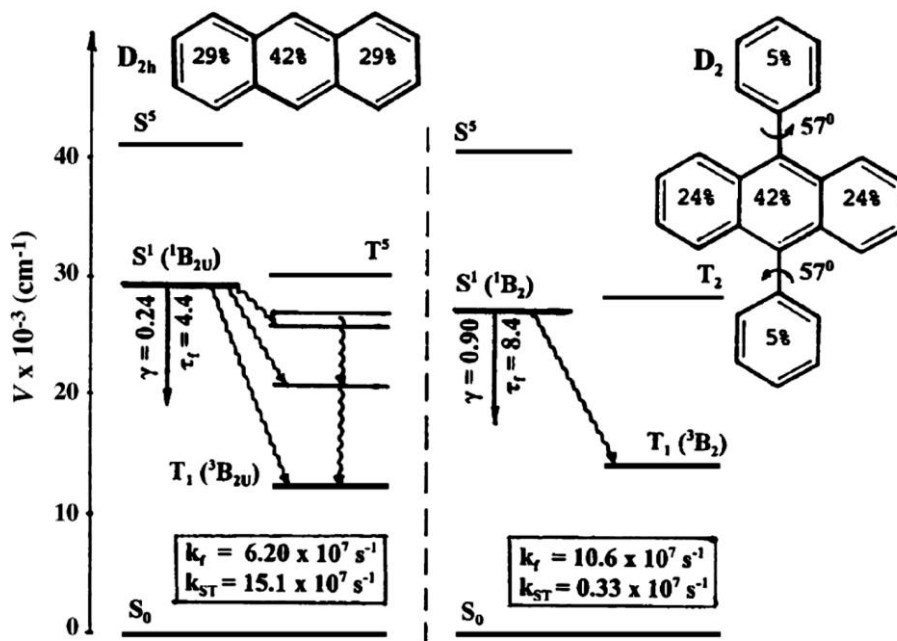
struktūra, tačiau spektras pasislenka per maždaug 20 nm. Fluorescencijos spektro vibroninė struktūra jau silpniau išreikšta, o pats spektras yra pasislinkęs 35 nm. Padidėjęs Stokso poslinkis ir dingęs veidrodinis atspindys tarp sugerties ir emisijos spektrų rodo esant molekulių struktūros transformacijoms vykstant sužadintų būsenų relaksacijai.



4.2 pav. Antraceno ir DPA [88] sugerties (juoda ištisinė linija) bei praskiestų tirpalų fluorescencijos (raudona taškuota linija) spektrai.

Standžios struktūros molekulės dažniausiai demonstruoja aukštą fluorescencijos kvantinį našumą, kaip perileno atveju ($\Phi_F = 0,94$ [88]), tačiau antraceno atveju, fluorescencijos kvantinis našumas tesiekia 0,3 [88]. Nedidelio Φ_F priežastimi gali būti tiek maža spindulinių procesų sparta, tiek efektyvi nespindulinė rekombinacija. Antraceno $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio dipolinis momentas orientuotas išilgai trumposios molekulės ašies (žr. 4.1 pav. b) ir yra dalinai draustas ($\tau_r \approx 18$ ns), tad konjugacijos išplėtimas išilgai jos turėtų padidinti šuolio osciliatoriaus stiprį ir fluorescencijos kvantinį našumą. Iš kitos pusės, našumo išaugimą galėjo lemti nespindulinės rekombinacijos spartos sumažėjimas, kurios yra du pagrindiniai kanalai. Tai vibracinė relaksacija bei interkombinacinė konversija. Standi antraceno molekulės struktūra lemia mažą elektron-vibroninę sąveiką, tad efektyvi nespindulinė rekombinacija dėl vibracinės relaksacijos yra mažiau tikėtina. Daug labiau tikėtinas dominuojantis kanalas yra interkombinacinė konversija. Dviejų fenilo pakaitų įvedimas į 9 bei 10 antraceno molekulės padėtis ženkliai padidina Φ_F beveik iki 1 [40]. Tačiau našumo išaugimas nėra sąlygotas vien tik paspartėjusių

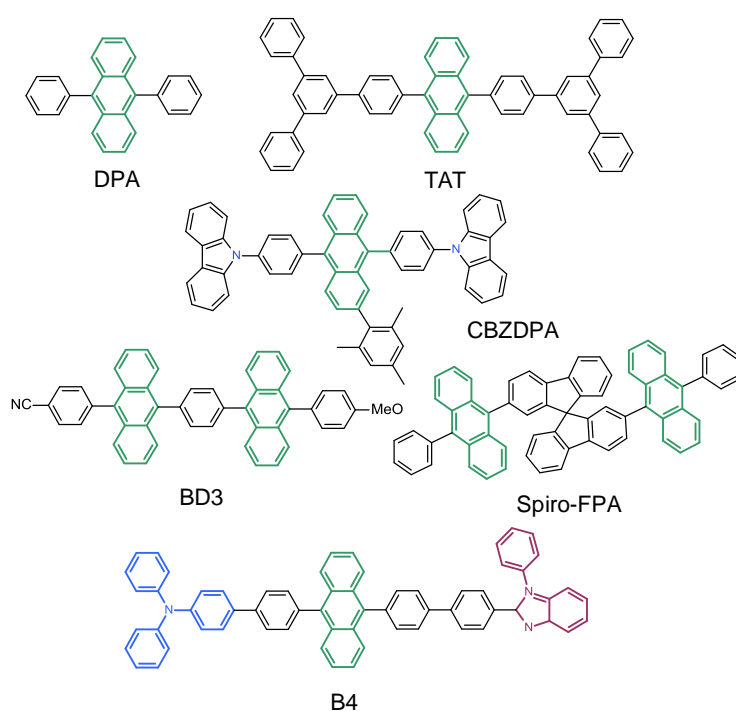
spindulinių procesų. Antracenas išsiskiria įdomiu energijos lygmenų išsidėstymu, kuris yra parodytas 4.3 pav. Žemiau pirmojo sužadinto singuletinio lygmens yra išsidėstę net 4 tripletų lygmenys. Tokia lygmenų struktūra yra labai palanki efektyviai interkombinacinei konversijai, tačiau ne visi šuoliai iš singuletinių į tripletinius lygmenis yra leistini.



4.3 pav. Antraceno ir DPA energijos lygmenų schema bei relaksacijos vyksmų schema. k_f yra spindulinės rekombinacijos sparta, o k_{ST} – interkombinacinės konversijos sparta. Adaptuota iš [89].

Aukštos simetrijos molekulėse, tokiose kaip antracenas ar DPA, tik skirtingos simetrijos būsenos gali sąveikauti. Kaip buvo parodyta Nijegorodov ir kitų darbuose [89], [90], S_1 būseną yra B_{1u} simetrijos, tokios pačios kaip ir T_1 būseną, tad $S_1 \rightarrow T_1$ interkombinacinė konversija vyksti negali. Panašiai kaip ir tarp S_1 ir T_3 būsenų. T_2 būsenos yra B_{3g} simetrijos, tad interkombinacinė konversija tarp S_1 ir T_2 gali vykti, nors toks procesas nėra labai tikėtinas. Efektyviausiai interkombinacinė konversija vyksta tarp $S_1 \rightarrow T_4$ būsenų, kuri ir lemia mažą antraceno našumą. Singuletinių ir tripletinių būsenų energijos stipriai priklauso nuo antraceno struktūros modifikavimo 9 ir 10 padėtyse. DPA atveju, S_1 energija ganėtinai mažai pasikeičia įvedus fenilo pakaitus, tačiau tripletinių būsenų energijos žymiai pasikeičia, kuomet tik T_1 būsenų

energija išlieka mažesnė, nei S_1 . Kadangi, kaip ir antraceno atveju, interkombinacinė konversija tarp $S_1 \rightarrow T_1$ yra mažai tikėtina, DPA fluorescencijos našumas žymiai išauga. Tai labai akivaizdžiai matosi palyginus spindulinių ir nespindulinių procesų spartas (žr. 4.3 pav). Matome, jog įvedus minėtas fenilo grupes, spindulinių procesų sparta išauga tik 1,7 karto, kuomet nespindulinių procesų sparta sulėtėja net 45,8 karto. Panašus efektas stebimas ir kristaliniam antracenui, kuomet, dėl pasikeitusios aplinkos, molekulių tripletiniai lygmenys persiskirsto ir gaunama lygmenų schema, identiška DPA, o kristalinio antraceno Φ_F siekia beveik 1 [91].



4.4 pav. Keletas būdingų antraceno darinių: DPA [92], TAT [93], CBZDPA [94], BD3 [95], Spiro-FPA [96] bei B4 [97].

Antracenas dažniausiai yra modifikuojamas aktyviose 9 ir 10 pozicijose įvedant įvairius pakaitus, taip didinant osciliatorius stiprį bei „tinkamai“ pakeičiant energijos lygmenų pasiskirstymą, tačiau pernelyg neišplečiant konjugacijos ir išsaugant mėlynos spalvos fluorescenciją. Sukurta begalė įvairiausių modifikacijų, kurios apžvelgtos įvairiose apžvalgose, kaip Huang ir kitų [86]. 4.4 pav. parodyta keletas galimų antraceno modifikacijų. Toliau modifikuojant DPA ir įvedant *m* – terfenilo grupes, išsaugomas aukštas fluorescencijos kvantinis našumas, taip pat pagerinamos plevėdaros savybės. Fenilo pakaitai DPA yra per maži, kad sumažintų tarpmolekulines sąveikas, tad

DPA yra linkęs kriticizuotis. Papildomos modifikacijos m – terfenilo grupėmis leidžia gauti amorfinius sluoksnius, kuomet stiklėjimo temperatūra siekia 150°C . Antraceno struktūros modifikavimas jungiant pakaitus 2, 3, 6 bei 7 padėtyse didina $S_0 \rightarrow S_2$ šuolio stiprį bei mažina $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio, tačiau užtikrinus, kad pakaitų 2-toje padėtyje įvedimas neišplės konjugacijos, galima gauti žymiai didesnę fluorescencijos kvantinę našumą grynose plėvelėse. Antraceno darinys CBZDPA, turintis fenil-karbazolo pakaitus 9 bei 10 padėtyse, bei mesitileno pakaitą antrojoje padėtyje [94] pasižymi netik labai aukšta stiklėjimo temperatūra (188°C), bet ir labai aukštu gryno sluoksnio Φ_F , siekiančiu 0,6. Mesitileno pakaite esančios trys metilo grupės užtikrina, jog fenilo pakaitas bus statmenas antracenui ir konjugacija į šį pakaitą neišplis. To neužtikrininus – gaunamas mažesnis fluorescencijos kvantinis našumas (žr. 4.2.1. skyrelį).

Puikūs rezultatai gauti ir konstruojant biantraceno struktūras. Nemodifikuotas biantracenas pasižymi posūkio sukelta krūvio pernašos liuminescencija, kurios savybės priklauso nuo terpės poliškumo [98]. Tačiau tarp antraceno grupių įvedus erdvinį skyriklį, kaip BD3 atveju, solvatochrominiai efektai nebestebimi, tačiau užtikrinamas sluoksnių amorfiškumas bei aukštas fluorescencijos kvantinis našumas. Panaudojus erdviniam skyrikliui spirobifluoreną, fluorescencijos savybės, kaip Φ_F , išliko panašios, tačiau stiklėjimo temperatūra dar išaugo iki 223°C . Į 9 bei 10 padėtis įvedus funkcinius pakaitus, turinčius donorinių ir akceptorinių savybių, galima pasiekti, kad toks junginys pasižymėtų bipoliniu krūvio transportu. Toks yra antraceno darinys B4, turintis skyles pernešantį trifenilamino pakaitą bei elektronus pernešantį benzimidiazolo fragmentą. Nežiūrint daugiafunkciškumo, kuris gerokai supaprastina OLED struktūrą bei atpigina gamybą taikant liejimo technologijas, toks junginys taip pat pasižymi puikiomis fluorescencijos savybėmis (Φ_F tirpale yra 0,82). Funkcinius pakaitus turi ir biantraceno darinys BD3.

Nors patraukliausi yra mėlyni antraceno junginiai, tačiau dėmesio susilaukia ir žali bei raudoni spinduoliai. Modifikavus antraceną 9 bei 10

padėtyse polinėmis konjuguotomis amino grupėmis, įmanoma taip išplėsti π -konjuguotų elektronų sistemą, jog tokie junginiai fluorescuotų žaliai [99] ar net raudonai [100].

Kiek retesnis yra antraceno darinių panaudojimas optiškai kaupinamiems lazeriams. Pagrindinis reikalavimas tokiems spinduoliams yra didelė spindulinių procesų sparta, kuria, antraceno junginiai, deja, bet dažniausiai nepasižymi. Yra paskelbta tik keletas darbų, kuomet antraceno junginiai rodė sustiprintą savaiminę spinduliuotę [101], [102].

Apibendrinus, 9 bei 10 padėtyse modifikuoti antraceno bei biantraceno junginiai yra našūs spinduoliai dėl žymiai susilpnintos interkombinacinės konversijos. Sterinių funkcinių pakaitų įvedimas į minėtas 9 bei 10 padėtis taip pat padeda pagerinti plevėdaros savybes, kuomet gaunami amorfiniai sluoksniai su aukštomis stiklėjimo temperatūromis.

4.1.2. Krūvio pernaša 2,9-10 pakeistuose antraceno dariniuose

Elektronų ir skylių judris yra svarbus parametras taikant sluoksnius OLED prietaisams. Injektuoti krūvininkai turi sėkmingai pasiekti rekombinacinę organinio šviestuko sritį ir ten rekombinuoti. Nors efektyvi krūvio pernaša yra labiau būtina krūvininkų injekcijos bei pernašos medžiagoms, tačiau, siekiant supaprastinti OLED struktūrą ir sumažinti funkcinių sluoksnių skaičių, kuriame daugiafunkciniai spinduoliai taip pat turi išsiskirti aukštu skylių ir elektronų judriu. Tai leidžia subalansuoti sroves šviestuke bei užtikrinti aukštą IKN.

Trumpai aptarsime krūvio pernašos organinėse sistemose ypatybes. Siekiant užtikrinti efektyvią pernašą, reikia, kad krūvininkai galėtų netrukdomai judėti tarp molekulių. Egzistuoja daugelis veiksnių, veikiančių krūvininkų judrį, kaip molekulių sandara, jų pakavimasis sluoksnyje, struktūrinė netvarka, priemaišos, temperatūra, pridėto lauko stipris. Iki šiol nėra vieningos krūvio pernašos organinėse sistemos teorijos, tad pernašos tyrimai yra plačių tyrimų objektas.

Didžiausią įtaką krūvininkų judriui organiuose sluoksniuose turi krūvio pernašos vyksmai tarp molekulių. Krūvio pernašos efektyvumas tiesiogiai priklauso nuo atstumo tarp molekulių ir jų orientacijos, taigi ir nuo molekulių pakavimosi sluoksnyje ar kristale. Pakavimosi tvarka turi būti ypatinga, kuomet molekulės susipakuoja nebūtinai „veidas į veidą“, tačiau taip, jog elektroninių būsenų banginių funkcijų sanklota būtų didžiausia. Skylių pernašai būtina didelė HOMO banginių funkcijų sanklota, o elektronų – LUMO. Optimalaus molekulių pakavimosi ieškoma keičiant molekulių cheminę sandarą. Organinių molekulių sluoksniai dažniausiai būna amorfiniai, kuomet struktūrinė netvarka gerokai keičia pernašos savybes. Išskiriama dviejų rūšių netvarkos, diagonalioji (atspindinti būsenų energijų fliktuacijas medžiagoje) bei nediagonalioji (susijusi su su kaimyninių molekulių tarpusavio sąveikos stiprio fliktuacijomis). Struktūrinė netvarka gerokai keičia krūvio pernašos savybes, kurios stipriai priklauso nuo paruošimo technologijos. Nežiūrint į tai, OLED prietaisuose naudojami amorfiniai sluoksniai, kurie yra lengviau technologiškai pritaikomi. Amorfinių darinių krūvininkų judrio optimizavimas yra aktyviai sprendžiamas uždavinys. Amorfiniuose dariniuose krūvininkų judris didėja didėjant elektrinio lauko stipriui, priešingai nei monokristalų atveju. Esant silpnam elektriniui laukui, krūvininkai yra lokalizuoti potencinėse duobėse, kurias stiprus elektrinis laukas iškreivina, sumažindamas barjerą. Tokiu būdu plonasluoksniuose organinės elektronikos prietaisuose stiprūs elektriniai laukai gerokai padidina krūvininkų judrį. Teoriškai krūvio pernaša amorfiniuose sluoksniuose dažniausiai aprašoma fenomenologiniais artiniais. Fenomenologiniuose pernašos modeliuose krūvio pernašos parametrai nustatomi remiantis geriausiu teorijos sutapimu su eksperimentiniais rezultatais. Labai dažnai taikomas Monte Karlo metodas, turintis du pagrindinius parametrus, krūvininko šuolio tarp būsenų spartas bei krūvininkų būsenų tankį [103].

Krūvio pernaša antraceno dariniuose yra gana efektyvi, nors nemodifikuotas antracenas yra linkęs kristalizuotis, tad netinkamas praktiniam taikymams. Antraceno struktūros modifikavimas fenilo pakaitais 9 ir 10

padėtyse (DPA) taip pat neišsprendžia kristalizacijos problemos [92]. Tolesnis modifikavimas 9 bei 10 padėtyse 1-naftilo ar 2-naftilo pakaitais sumažina tarpmolekulines sąveikas ir leidžia pasiekti pusėtiną bipolinį skylių ir elektronų judrį, siekiantį $2-4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [104]–[106]. Įvedus papildomus tert-butilo pakaitus tokiomis 2-naftilo grupėmis pakeistam antracenui, skylių ir elektronų judris sistemingai mažėjo dėl išaugusio tarpmolekulinio atstumo ir sumažėjusios krūvininkų šokavimo spartos [104]. Panašus efektas buvo stebėtas ir rubreno dariniuose [107]. Tai rodo, kaip krūvininkų pernašos savybės jautriai priklauso nuo mažiausių molekulių struktūros pakeitimų. Toliau modifikuojant antraceno struktūrą nedideliais fluoreno pakaitais, įmanoma padidinti skylių judrio vertes 2-3 eilėmis iki maždaug $3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [108]. Norint toliau padidinti elektronų ir skylių judrio vertes, galima antraceno struktūrą funkcionalizuoti įvairiais šakotais azoto heterociklų pakaitais. Pu ir kiti [109] įvedė įvairius trifenilamino pakaitus į 9 bei 10 antraceno padėtis, kas leido pasiekti ypatingai aukštą skylių judrį, siekiantį $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Tačiau šie šakoti pakaitai su azoto heteroatomais gerokai išplėtė konjugaciją, kuomet praskiestų tirpalų fluorescencija buvo stebėta ties 500 nm, kas atitinka žalsvą spalvą. Efektyvią strategiją pasiūlė Sun ir kiti [9], kuomet modifikavo antraceno struktūrą 9 ir 10-toje padėtyse mažiau konjuguotais piridino pakaitais, kurie pernelyg neišplėtė konjugacijos bei leido gauti didelį ir elektronų ir skylių judrį, siekiantį $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Antraceno pagrindu sukurti polimeriniai spinduoliai taip pat pasižymi efektyviu bipoliniu krūvio transportu [110].

Apibendrinant, yra sunku suderinti mėlynąją fluorescenciją, aukštą Φ_F bei efektyvią krūvio pernašą, kadangi negalima pernelyg išplėsti konjugacijos įvedant šakotus sterinius fragmentus siekiant užtikrinti pakankamą atstumą tarp molekulių, vengiant fluorescencijos koncentracinio gesinimo, tačiau kartu yra būtina išsaugoti glaudų pakavimąsi tarp molekulių, kad krūvis galėtų efektyviai keliauti tarp molekulių. Jaučiamas didelis poreikis našių mėlynųjų spinduolių, išsiskiriančių aukštu elektronų ir skylių judriu ir antraceno junginiai jų tarpe yra vieni efektyviausių.

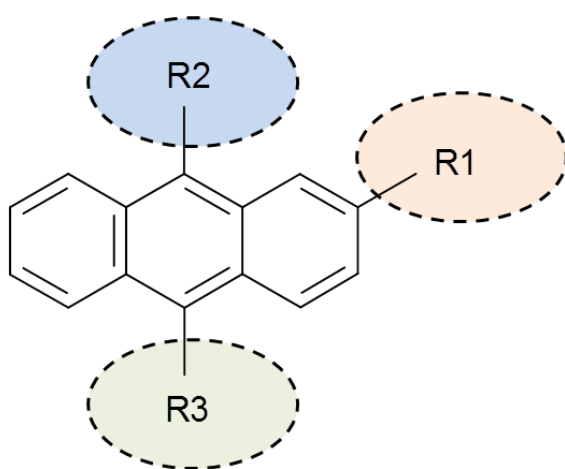
4.1.3. Antraceno darinių panaudojimas OLED prietaisuose

Dauguma mėlynujų OLED su įvairiais antraceno spinduoliais, modifikuotais naftaleno, bifenilo, karbazolo, įvairiais aminų, fenantreno, fluoreno ir panašiais pakaitais, pasižymi išoriniu kvantiniu našumu, siekiančiu 3-5% bei šviesiniu efektyvumu bei skaisčiu, siekiančiu iki maždaug 10 lm/W bei 10 cd/A [94], [111]–[116]. Panašius efektyvumo rodiklius rodo ir biantraceno spinduolių pagrindų pagaminti šviestukai [117].

Tripletų anihiliacijos panaudojimas antraceno pagrindu pagamintuose OLED gerokai padidina šviestuko IKN. Kaip buvo minėta 2.2 skyrelyje, TTA leidžia padidinti išorinį šviestukų kvantinį našumą iki maždaug 12,5%, esant standartiniams ištrūkoms parametrų. Chiang ir kiti [118], naudoję difenil- ir trifenilamino pakaitais modifikuotus antraceno spinduolius, pasiekė aukštą dvisluoksnio šviestuko IKN, siekiantį 6%, beveik dvigubai didesnę, nei būtų galima tikėtis nesant TTA. OLED charakteristikų analizė atskleidė, jog singuletų formavimosi efektyvumas siekė 58%, kuomet didžiausia įmanoma yra 62,5%. Kim ir kiti [119], naudoję antraceno ir pireno dvigubos struktūros chromoforus, pasiekė IKN, siekiantį 7,51%. Nustatyta uždelstosios elektroliuminescencijos gesimo trukmė siekė kelis šimtus mikrosekundžių. Panašios našumo vertės buvo gautos panaudojus antraceno, modifikuoto trifenilimidiazolo pakaitais, spinduolius [120]. Šiuo atveju OLED išorinis kvantinis našumas siekė 7,92%, o skaistis – iki beveik 13 cd/A. Tai vienas iš našiausių mėlynų antraceno OLED, panaudojančių TTA. Beveik didžiausią įmanomą išorinį kvantinį našumą, esant standartiniams šviesos ištrūkoms parametrų, parodė OLED su biantraceno dariniu BD3 (žr. 4.4 pav.) modifikuotu polinėmis MeO ir CN grupėmis [95]. Šiuo atveju šviestuko IKN, esant mažoms srovės tankio vertėms, siekė net 12%.

Apibendrinant, mėlynieji antraceno pagrindu pagaminti šviestukai, išnaudojantys tripletų anihiliaciją, būdami struktūriškai nesudėtingi, rodo ypatingai aukštą išorinio kvantinio našumo vertes, todėl patrauklūs praktiniams taikymams.

Toliau pateiksime originalius rezultatus, kuriais apibendrinsime keturias serijas įvairiai modifikuotų antraceno darinių aptardami jų sužadintų būsenų spektrus, fluorescencijos, plevėdaros, bei krūvio pernašos savybes. Šių tyrimų tikslas yra nustatyti, kokia yra optimali antraceno darinių struktūra, leidžianti suderinti aukštą fluorescencijos kvantinį našumą, sluoksnių amorfiškumą, mažą fluorescencijos koncentracinį gesinimą bei aukštą krūvininkų judrį.



4.5 pav. Modifikuojamos antraceno padėtys: antroji (R1), devintoji (R2) bei dešimtoji (R3).

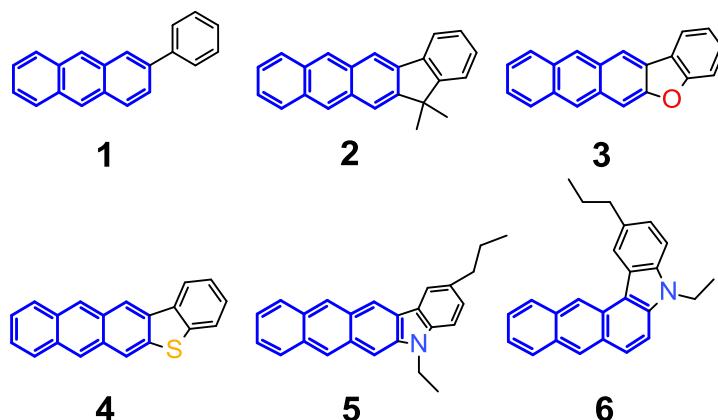
4.4 skyrelyje pateikiami antroje padėtyje fenilo pakaitu modifikuoto bei įvairiais atomais ciklinti antraceno junginiai bei jų charakterizavimas. 4.5 skyrelyje aptariami nesimetriniai 9 bei 10 padėtyse įvairiais arilų pakaitais pakeisti antraceno junginiai. 4.6 skyrelyje parodoma, kokią įtaką 9 bei 10 padėtyse pakeistų antraceno darinių fluorescencijos bei krūvio pernašos savybėms turi papildomo fenilo pakaito antroje antraceno molekulės padėtyje įvedimas. Galiausiai 4.7 skyrelyje parodoma, kad nekonjuguoto pakaito panaudojimas antroje antraceno molekulės padėtyje, kartu su paprastais, alkilais modifikuotais fenilo pakaitais, leidžia suderinti norimas savybes – didelį fluorescencijos našumą, sluoksnių amorfiškumą bei aukštą skylių dreifo judrį.

4.2. 2, 9 bei 10 padėtyse modifikuoti antraceno spinduoliai

4.2.1. Antroje pozicijoje pakeistųjų antraceno junginių savybės

Antraceno struktūros modifikavimas antroje ir šeštoje padėtyse yra efektyvus būdas susilpninti kristalizaciją plonuose sluoksniuose [114], [121]. Tačiau literatūroje trūksta antroje padėtyje pakeistų antraceno darinių išsamių optinių ir elektrinių savybių tyrimų. Tuo tikslu buvo atlikti nuoseklūs 2-fenilantraceno (**1**) ir jo 5 ciklintų darinių - 13,13-dimetil-13H-indeno[1,2-b]antraceno (**2**), antra[2,3-b]benzo[d]furano (**3**), antra[2,3-b]benzo[d]tiofeno (**4**), 5-etil-2-propil-5H-nafto[2,3-b]karbazolo (**5**) bei etil-2-propil-5H-nafto[2,3-c]karbazolo (**6**) fluorescencijos, plevėdaros bei fotolektrinių savybių tyrimai. Šie junginiai buvo sintetinti Vilniaus Universiteto Taikomųjų mokslų instituto Skystųjų kristalų laboratorijoje, vadovaujant doc. Povilui Adomėnui. Išsamiai junginių sintezė bei tyrimų rezultatai aprašyti [S1] darbe.

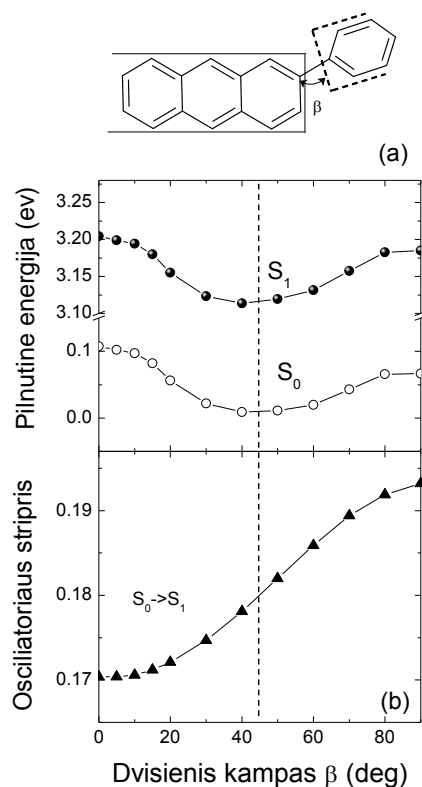
Nesimetrinių antraceno darinių struktūros pavaizduotos 4.6 pav. Visi junginiai turi 2-fenilo grupę, kuri yra stabilizuota įvairiais atomais: anglies (**2**), deguonies (**3**), sieros (**4**) bei azoto atomais (**5**). Junginys **6** yra panašus į **5**, tačiau šiame junginyje indolo grupė yra prijungta ne prie anglies atomų 2 ir 3 antraceno padėtyje, tačiau prie anglies atomų 1 ir 2 padėtyse. 2-fenilantraceno junginiai **2**, **5** bei **6** taip pat turi papildomas alifatinės grandineles.



4.6 pav. Įvairiais atomais stabilizuoti antraceno darinių bei 2-fenilantraceno molekulinės struktūros.

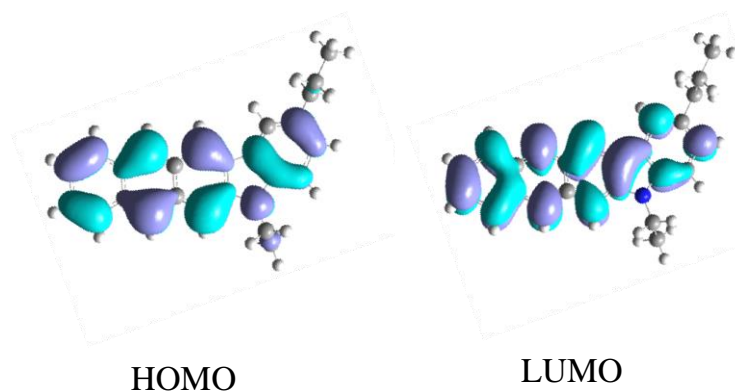
DFT modeliavimas. Siekiant giliau suprasti 2-fenilantraceno darinių savybių kitimą juos modifikuojant įvairiais atomais, buvo atlikti kvantcheminiai skaičiavimai, parodantys optimizuotą geometriją, elektronų tankio pasiskirstymą molekulėse, sugerties oscilatoriaus stiprius bei teorines singuletinių bei tripletinių būsenų energijas. Suskaičiuota naudojantis B3LYP/6-311G (d,p) bazių rinkiniu, neįskaitant aplinkos poveikio.

4.7 pav. parodyta optimizuota 2-fenilantraceno struktūra bei pilnutinės energijos bei oscilatoriaus stiprio priklausomybė nuo fenilo grupės posūkio kampo (β). Pilnutinės energijos optimizacija parodė, jog egzistuoja simetrinis šios energijos minimumas S_0 ir S_1 būsenose ties $\pm 45^\circ$ fenilo grupės posūkio kampo verte, rodantis kad vykstant sugerčiai nevyksta molekulės struktūrinės deformacijos. Minėti pilnutinės energijos minimumai nėra gilūs, jų vertė prilygsta šiluminės energijos vertei kambario temperatūroje (25 meV), kas rodo, jog 2-fenilo grupė laisvai gali nukrypti nuo pusiausvyros padėties.



4.7 pav. a) 2-fenilantraceno struktūra. β yra kampas, kuri sudaro fenilo grupę antraceno kamieno atžvilgiu. **b)** Suskaičiuota pilnutinė energija nesužadintoje S_0 ir sužadintoje S_1 būsenose (viršutinis paveikslėlis) ir S_0 - S_1 šuolio oscilatoriaus stiprio priklausomybė nuo β kampo.

$S_0 \rightarrow S_1$ šuolio oscilatoriaus stipris energijos minimume ($\beta = 45^\circ$) siekia 0,18. Panašios vertės nustatytos ir likusiems antraceno dariniams **2-6**. Didžiausias oscilatoriaus stipris nustatytas junginiui **6** – 0,27 (žr. 4.1 lentelę). Įdomu pastebėti, jog mažiausias oscilatoriaus stipris suskaičiuotas junginiui **5** su indolo grupe, kuris buvo 0,17, beveik toks pat, kaip nemodifikuotam 2-fenilantracenui. Suskaičiuotos $S_0 \rightarrow S_1$ sugerties energijos kito nuo 3,40 eV (**1**) iki 3,18 eV (**5**) dėl 2-fenilantraceno grupės stabilizavimo įvairiais atomais. Tuo tarpu suskaičiuotos $S_0 \rightarrow T_1$ energijos kito nuo 1,17 eV iki 1,24 eV. Suskaičiuotos tripletų būsenų energijos yra kiek mažesnės, nei dažniausiai stebimos antraceno dariniuose [118] dėl aplinkos įtakos nepaisymo. T_2 ir kitos aukštesnės tripletų būsenos taip pat yra išsidėsčiusios žemiau S_1 lygmens, kas gali lemti efektyvią interkombinacinę konversiją, mažinančią fluorescencijos kvantinį našumą [90].



4.8 pav.
Charakteringojo 2-fenilantraceno darinio **5** elektronų tankis HOMO ir LUMO.

4.8 paveiksluke pavaizduotas elektronų tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO 2-fenilantraceno darinyje **5**. Kaip matome, konjugacija yra išplitusi per visą molekulės karkasą. Elektronų tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO atitinka būdingąjį nemodifikuotam antracenui [87]. Per visą molekulę išplitusi konjugacija, tokia pati, kaip ir nepakeistame antracene, buvo stebėta ir kituose 2-fenilantraceno dariniuose. 45° kampu pasisukusi fenilo grupė 2-fenilantraceno taip pat yra pilnai konjuguota.

4.1 lentelė Suskaičiuotos antraceno darinių **1-6** $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow T_1$ šuolių energijos bei S_0-S_1 šuolio osciliatoriaus stipriai.

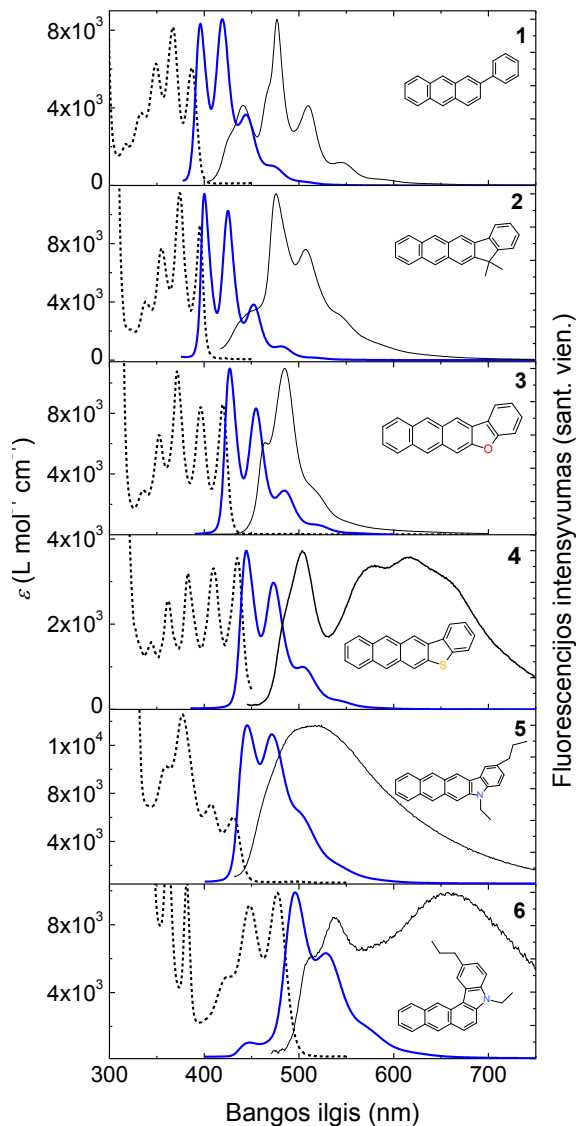
Jung.	$S_0 \rightarrow S_1$ šuolio energija (eV)	$S_0 \rightarrow T_1$ šuolio energija (eV)	$S_0 \rightarrow S_1$ šuolio osciliatoriaus stipris
1	3.40	1.24	0.197
2	3.38	1.23	0.208
3	3.34	1.22	0.213
4	3.37	1.22	0.206
5	3.18	1.17	0.173
6	3.23	1.25	0.269

DSK tyrimai. Siekiant įvertinti 2-fenilantraceno darinių plėvėdaros savybes buvo atlikti diferencinės skenuojančios kalorimetrijos (DSK) tyrimai, parodantys lydymosi (T_m), stiklėjimo (T_g) bei kristalizacijos (T_{kr}) temperatūras. DSK tyrimų rezultatai yra pavaizduoti 4.2 lentelėje. Matome, jog lydymosi temperatūros yra labai įvairios. Didžiausios lydymosi temperatūros buvo nemodifikuoto 2-fenilantraceno bei jo darinių **3** bei **4** (215-326°C). Gerokai žemesnės lydymosi temperatūros buvo nustatytos likusiems dariniams, tikiausiai dėl alifatinių grandinėlių poveikio. Kristalizacija buvo stebėta visuose dariniuose, išskyrus **5**, kuomet kristalizacijos temperatūros kito nuo 90°C iki 304°C. Labai aiškios tendencijos stebėtos stiklėjimo temperatūroms. Antraceno junginiai, modifikuoti alifatinėmis grandinėėmis (**2**, **5** bei **6**), išsiskyrė stiklėjimo temperatūromis, siekiančiomis 28-55°C. Tai rodo, jog alifatinės grandinės, nors ir neilgos, gerokai sumažina tarpmolekulinės sąveikas bei užtikrina sluoksnių amorfiškumą.

4.2 lentelė Antraceno darinių **1-6** šiluminės savybės: lydymosi (T_m), stiklėjimo (T_g) bei kristalizacijos (T_{cr}) temperatūros.

Jung.	T_m (°C)	T_g (°C)	T_{kr} (°C)
1	215	-	182
2	158	55	142
3	326	-	304
4	284	-	269
5	132	34	-
6	136	28	90

Sugerties ir fluorescencijos spektrai. Antraceno darinių **1-6** praskiestų THF tirpalų bei grynų sluoksnių sugerties bei fluorescencijos spektrai pavaizduoti 4.9 paveiksluke, o detalūs parametrai nurodyti 4.3 lentelėje.



4.9 pav. Antraceno darinių **1-6** sugerties (taškuota juoda linija), praskiestų tirpalų (mėlyna stora vientisa linija) bei grynų sluoksnių (juoda plona vientisa linija) fluorescencijos spektrai.

Matome, jog sugerties spektruose yra stebimos serijos stipriai išreikštų vibroninių pakartojimų, nutolusių vienas nuo kito per maždaug 170 meV, būdingų standžiam antraceno karkasui [122]. Nežiūrint to, 2-fenilantraceno pakaito ciklinimas įvairiais atomais gerokai keičia vibroninę spektro struktūrą. Visų pirma, keičiasi intensyviausias vibroninis pakartojimas, kuomet **1, 2** ir **5** junginių sugerties spektruose dominuoja pirmasis pakartojimas, o likusiuose dariniuose – nulinis. Antra, skirtingų atomų panaudojimas 2-fenilo ciklinimui

skirtingai išplečia π -konjuguotų elektronų sistemos dydį. Mažiausiai konjuguotas yra nemodifikuotas 2-fenilantracenas, kuomet sugerties kraštas stebimas ties maždaug 387 nm, per 12 nm pasislinkęs į raudonąją pusę nuo nepakeisto antraceno sugerties krašto. Įvedus sieros atomą, sugerties kraštas pasislenka iki 420 nm, o indolo[1,2]antraceno sugerties kraštas pasislenka net iki 479 nm. Panašios tendencijos buvo pastebėtos ir atlikus kvantcheminius skaičiavimus. Skirtinga antraceno darinių **1–6** struktūra lėmė ir skirtingus molinius sugerties koeficientus. Nemodifikuoto antraceno molinis sugerties koeficientas siekia maždaug $8800 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [123]. Kiek mažesnė vertė ($6100 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) buvo nustatyta 2-fenilantracenui, galimai dėl to, jog konjugacijos išplėtimas išilgai ilgosios antraceno ašies didina $S_0 \rightarrow S_2$, o ne $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio osciliatoriaus stiprį. Kiek didesni moliniai sugerties koeficientai nustatyti junginiui **2** ($9260 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), **3** ($8600 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) bei **6** ($9890 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), o mažiausias – 2-fenilantracenui, ciklintui sieros atomu (tik $3560 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Šios vertės gana gerai sutampa su bifenilo, ciklinto anglies, sieros, deguonies bei azoto atomais, moliniais sugerties koeficientais. Šiuo atveju, didžiausias nulinio vibrono molinis sugerties koeficientas buvo fluoreniui ($11220 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [123] bei dibenzofuranui ($8130 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [124], kiek mažesnis karbazolui ($2000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [125] ir mažiausias – dibenzotiofeniui ($126 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [126].

4.3 lentelė Antraceno darinių **1–6** sugerties ir fluorescencijos duomenys: sugerties spektro vibroninių pakartojimų smailių padėtys (λ_{sug}) bei moliniai sugerties koeficientai (ε) ties nulinio vibronu, tirpalų fluorescencijos spektrų nulinio vibrono bei grynų sluoksnių nulinio vibrono smailių padėtys (λ_{F}).

Jung.	THF tirpalai		Sluoksniai	
	λ_{sug} (nm)	ε ($\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{F} (nm)	λ_{F} (nm)
1	333, 349, 367, 387	6100	396	440
2	338, 355, 374, 396	9260	400	448
3	352, 371, 396, 420	8600	427	460
4	362, 383, 410, 435	3560	444	503
5	360, 379, 410, 433	6050	445	500
6	383, 450, 479	9890	496	510

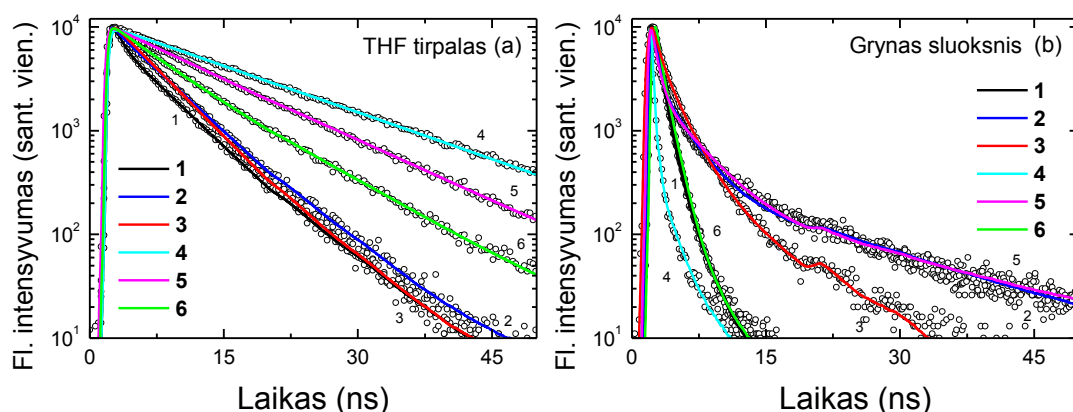
Kaip ir sugerties spektruose, fluorescencijos spektruose stebima aiški vibroninė struktūra, būdinga antraceno emisijai [123]. Kitaip nei sugerties atveju, fluorescencijos spektruose stebimi daug mažesni vibroninės struktūros skirtumai. Visuose spektruose, išskyrus 2-fenilantraceno, dominuoja nulinis vibroninis pakartojimas. **1-3** darinių sugerties ir fluorescencijos spektrai yra vienas kito veidrodiniai atspindžiai. Likusių junginių emisijos spektrai gerokai skiriasi, kas rodo esant molekulių struktūros transformacijas vykstant sužadavimo relaksacijai, tačiau šių transformacijų dydis yra gana panašus visose molekulėse. 2-fenilantraceno emisijos spektro nulinis vibronas stebimas ties 396 nm. Tolesnis struktūros modifikavimas įvedant C, S, O ir N atomus leidžia keisti fluorescencijos spektrų nulinio vibrono energiją iki pat 496 nm junginiui **6**.

Antraceno darinių **1-6** praskiestų tirpalų fluorescencijos kvantinio našumo vertės (0,24 – 0,46) nedaug tesiskyrė nuo nemodifikuoto antraceno Φ_F , kuris siekia maždaug 0,3 [40]. Abiejais atvejais, mažos Φ_F vertės rodo nespindulinių procesų dominavimą vykstant sužadavimo relaksacijai. Mažiausias fluorescencijos kvantinis našumas nustatytas benztiufen-antraceno dariniui (0,22), o didžiausias – indeno- bei indolo antraceno dariniams **2,5** bei **6** (0,37-0,46). Φ_F vertės gerai sutapo su molinės sugerties koeficientais, kas rodo stiprią 2-fenilantraceno struktūros ciklinimui panaudotų atomų įtaką fluorescencijos savybėms. Sieros heteroatomais modifikuoti molekuliniai puslaidininkiai dažnai pasižymi mažesniu fluorescencijos našumu dėl efektyvios interkombinacinės konversijos spartos [127]. Detaliau spindulinių ir nespindulinių procesų įtaką molekulių našumui panagrinėsime žemiau.

Grynų sluoksnių fluorescencijos spektrai yra stebimi ties 440-510 nm. Fluorescencijos spektrų trumpabangio krašto padėtis kito taip pat, kaip ir praskiestų tirpalų atveju. Skirtinga molekulių struktūra lėmė skirtingą grynų plėvelių spektrų struktūrą. Antraceno darinių **1-3** emisijos spektrai išsiskyrė vibronine struktūra, kas yra būdinga molekuliniais kristalams. Kitų dviejų antraceno darinių, **4** bei **6**, fluorescencijos spektruose ties maždaug 650 nm

buvo stebėta plati, su prastai išreikšta struktūra, papildoma fluorescencijos juosta, būdinga eksimerų būsenoms. Visai šiais atvejais, ir stebint fluorescencijos spektrus su stipriai išreikšta vibronine struktūra, ir esant eksimerų būsenoms, neišvengiama stiprios tarpmolekulinės sąveikos, kurios įtaka nedingsta net ir modifikavus antraceno darinių struktūras šakotomis alifatinėmis grandinėmis. Antraceno darinio **5** fluorescencijos spektras yra platus ir bestruktūris. Bestruktūriai emisijos spektrai yra būdingi amorfiniams gryniesiems sluoksniams, tačiau šiuo atveju spektras yra labai išplitęs, kas galėtų būti dėl persiklojusių pavienių molekulių bei eksimerinių būsenų fluorescencijos spektrų. Eksimerinių nespindulinių būsenų egzistavimą antraceno darinių **4-6** spektruose patvirtina ir mažas fluorescencijos kvantinis našumas, siekiantis 0,005-0,06. Antraceno darinių **1-3** grynų plėvelių Φ_F buvo gerokai didesnis ir siekė 0,09-0,21 dėl suprastėjusio molekulių pakavimosi gryname sluoksnyje. Derėtų pastebėti, jog 2-fenilantraceno grynos plėvelės Φ_F buvo beveik toks pats (0,21), kaip ir praskiestame tirpale, dėl 2-fenilo grupės įtakos, kuri veikia kaip erdvinis skyriklis.

Sužadavimo relaksacija. Antraceno darinių **1-6** sužadintų būsenų relaksacijos kinetikos praskiestuose tirpaluose bei grynuose sluoksniuose yra pavaizduotos 4.10 pav, o kinetinių parametrai nurodyti 4.4 lentelėje.



4.10 pav. Antraceno darinių **1-6** fluorescencijos gesimo kinetikos. a) Praskiestų THF tirpalų, b) grynų plėvelių. Spalvotos kreivės yra eksponentinės aproksimacijos.

Nustatytos antraceno darinių **1-6** sužadintų būsenų relaksacijos trukmės praskiestuose tirpaluose siekia 5,3-14 ns. Šias trukmes galime išskirti į dvi grupes: **1-3** bei **4-6** junginių. Pirmuoju atveju τ_{Fl} yra panaši į nepakeisto antraceno (5,1-5,24 ns [40]), antruoju atveju gesimo trukmė gerokai išauga ir siekia 8-14 ns. Tai rodo, jog sieros ir azoto atomų įvedimas gerokai modifikuoja spindulinių ir nespindulinių procesų spartas.

4.4 lentelė Antraceno darinių **1-6** laikinės charakteristikos (fluorescencijos gesimo trukmė (τ_F), spindulinė (τ_r) bei nespindulinės gesimo trukmės (τ_{nr}) bei fluorescencijos kvantinis našumas (Φ_F).

Jung.	THF tirpalas			Grynas sluoksnis		
	τ_{Fl} (ns)	τ_r (ns)	τ_{nr} (ns)	Φ_F	Φ_F	τ_F (ns)
Ant.*	5.2 [40]	17.3	7.4	0.3 [40]	-	-
1	5.3	21.9	6.9	0.24	0.21	0.6 [66%] 1.4 [32%] 4.8 [2%]
2	5.4	14.6	8.6	0.37	0.11	0.3 [42%] 2.8 [25%] 17.2 [33%]
3	5.0	19.9	6.6	0.25	0.09	0.6 [23%] 2.1 [60%] 6.6 [16%]
4	8.7	39.6	11.2	0.22	0.06	0.3 [31%] 1.0 [65%] 3.6 [4%]
5	10.4	27.4	16.8	0.38	0.015	0.6 [36%] 3.8 [44%] 21.0 [20%]
6	14.0	30.4	25.9	0.46	0.005	0.2 [85%] 1.8 [12%] 20.0 [3%]

*Nemodifikuoto antraceno laikinės charakteristikos bei fluorescencijos kvantinis našumas

Spindulinių ir nespindulinių procesų spartos buvo įvertintos pasinaudojus šiomis išraiškomis

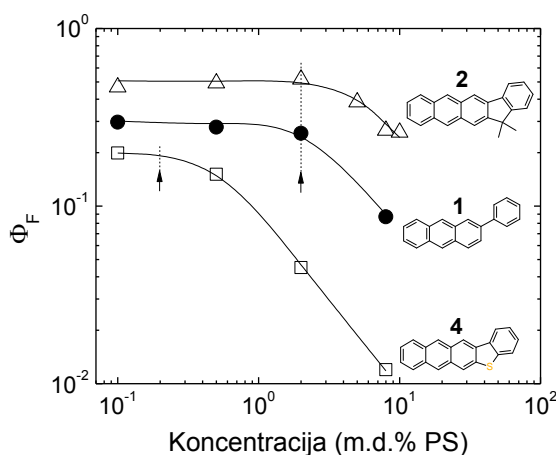
$$\tau_r = \tau_{Fl} / \Phi_F, \tau_{nr} = \tau_{Fl} / (1 - \Phi_F). \quad (4.1)$$

Čia τ_{nr} apima visus įmanomus nespindulinės rekombinacijos kanalus. Spindulinės rekombinacijos trukmė sistemingai mažėjo didėjant moliniam sugerties koeficientui, kaip ir nurodo Striklerio ir Bergo modelis [128]. Lyginant su fluorescencijos gesimo trukmėmis, spindulinių ir nespindulinių procesų trukmės kinta kiek kitaip, tačiau ir čia galima išskirti dvi junginių grupes: **4**→**1**→**3** bei **2**→**5**→**6**. Mažiausias fluorescencijos kvantinis našumas bei lėčiausia spindulinė rekombinacija buvo junginiui **4** su sieros heteroatomu. Beveik dvigubai spartesnė spindulinė ir nespindulinė rekombinacija buvo nustatyta junginiams **1** bei **3**. Kadangi abu τ_r bei τ_{nr} paspartėjo beveik dvigubai, fluorescencijos kvantinis našumas nepasikeitė ir siekė maždaug 0,25. Didesni Φ_F buvo nustatyti antraceno dariniams **2**, **5** bei **6**. Išsiskyrė **2** junginys, kuris pasižymėjo sparčiausia spinduline rekombinacija, kas lėmė išaugusi Φ_F (0,37), nežiūrint to, jog τ_{nr} buvo palyginama su nustatyta **1**, **3** bei **4** junginiuose. Našiausia fluorescencija buvo indolo-antraceno dariniuose **5** bei **6** dėl žymiai sulėtėjusios nespindulinės rekombinacijos spartos. Nors nespinduliniai procesai ir dominavo vykstant sužadavimo relaksacijai, kurios prigimtis siejama su interkombinacine konversija, tačiau 2-fenilantraceno struktūros modifikavimas azoto atomais (junginiai **5** bei **6**) gerokai sumažino jos spartą, tikėtina, jog dėl pasikeitusios tripletinių būsenų energijos.

Antraceno darinių **1-6** grynų sluoksnių fluorescencijos gesimo kinetikos yra neeksponentinės dėl efektyvios sužadavimo pernašos tarp gretimų molekulių ir vėlesnės sužadavimo nespindulinės rekombinacijos defektuose [129]. Visose kinetikose stebėta sparti pradinė dalis, siejama su efektyvia sužadavimo migracija ir vėlesne nespinduline rekombinacija, o ši pradinė dalis labiausiai išreikšta junginių (pvz. **6**), rodžiusių eksimerinių būsenų fluorescenciją, kinetikose. Priešingai, junginių, pasižymėjusių amorfinėmis savybėmis (tarkime **2** ir **5**), fluorescencijos gesimo kinetikose buvo stebėtos ir

gana intensyvos lėtesnės kinetikų dedamosios, būdingos pavienių molekulių fluorescencijos gesimo kinetikoms.

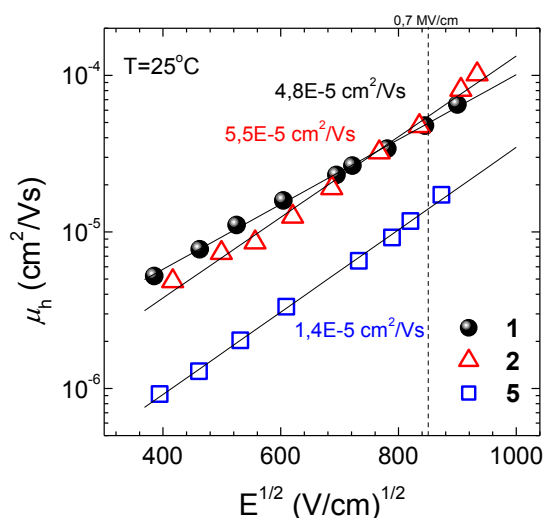
Fluorescencijos koncentracinis gesinimas. Fluorescencijos koncentracinis gesinimas yra kritinis rodiklis, ribojantis didesnių spinduolių koncentracijų panaudojimą OLED [130], [131]. Yra sunku įterpti daugiau, nei kokius 10% medžiagos į „šeimininko“ sluoksnį dėl glaudaus molekulių pakavimosi bei atsirandančios eksitonų migracijos link nespindulinės rekombinacijos centrų. Antraceno darinių **1-6** fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo medžiagos koncentracijos PS polimero matricioje pavaizduoda 4.11 pav.



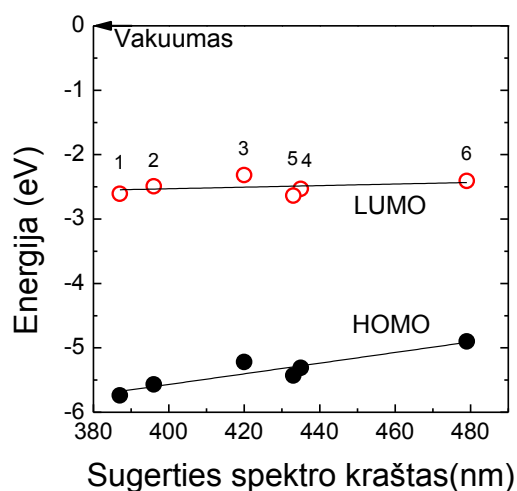
4.11 pav. Antraceno darinių **1, 2** ir **4** fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo medžiagos koncentracijos PS terpėje.

Junginiai **1, 2** bei **4** buvo pasirinkti atsižvelgiant į jų struktūrą: **1** turi laisvai besisukantį fenilo pakaitą, **4** yra plokščia molekulė, o plokščia junginio **2** struktūra yra modifikuota dvejomis, statmenomis molekulei, metilo gradinėėmis. Kaip ir buvo tikėtasi, plokščios struktūros junginio **4** Φ_F pradėjo greičiausiai gesintis, medžiagos koncentracijai vos pasiekus 0,2 m.d. %. 2-fenilantracenas, kaip ir jo darinys **4** su alifatinėmis gradinėėmis, parodė ne tokį efektyvų našumo gesinimą, kuomet Φ_F pradėjo mažėti medžiagos koncentracijai pasiekus 2 m.d.%. Šie rezultatai rodo, kokią didelę įtaką turi įvairūs šakoti arilų ar alkilų pakaitai, leidžiantys sumažinti koncentracinių efektų įtaką fluorescencijos našumui.

Krūvininkų pernaša. Antraceno darinių **1**, **2** ir **5** skylių dreifo judriai lietose grynose plėvelėse, nustatyti xTOF metodu, pavaizduoti 4.12 pav. Junginiai **3**, **4** bei **6** susikristalizavo lietose sluoksniuose, tad judrio įvertinti nepavyko, tuo tarpu alkilų ir arilų grupėmis modifikuoti junginiai **1**, **2** ir **5** parodė neblogą skylių judrį, siekiantį $1,4-5,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ esant $0,7 \text{ MV/cm}$ laukui. Skylių dreifo judris didėjo didėjant lauko stipriui dėl efektyvesnio krūvio šokavimo per potencialo fliuktacijas [103].



4.12 pav. Antraceno darinių **1**, **2** ir **5** skylių judrio priklausomybė nuo elektronio lauko stiprio. Linijos yra Pulo-Frenkelio modelio aproksimacija. Skaičiai nurodo skylių dreifo judrį esant $0,7 \text{ MV/cm}$ laukui.



4.13 pav. Antraceno darinių **1-6** skylių ir elektronų poliaronų energijos. HOMO energija įvertinta išmatavus jonizacijos potencialus (I_p), o LUMO - $I_p + E_{\text{sug}}$, kur E_{sug} yra sugerties juostos kraštas.

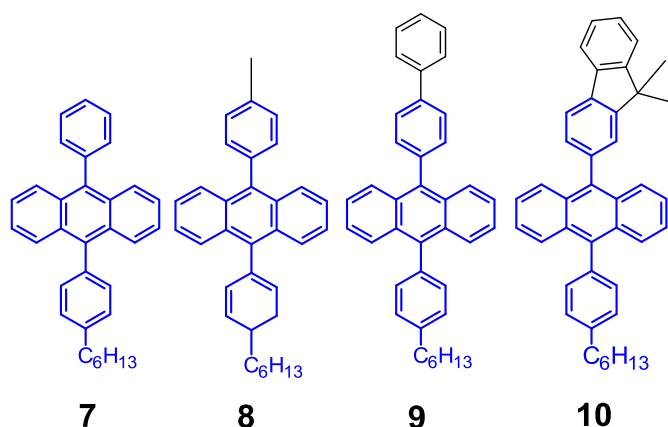
Jonizacinis potencialas. 2-fenilantraceno struktūros modifikavimas C, O, S ir N atomais leido keisti molekulių gryną sluoksnių jonizacijos potencialą (I_p) plačiame energijų intervale nuo $5,74 \text{ eV}$ iki $4,9 \text{ eV}$ (žr. 4.13 pav.). Didžiausia I_p vertė nustatyta 2-fenilantracenui, o mažiausia – junginiui **6**. I_p vertė atitinka skylės poliarono energiją. Matome, jog kintant HOMO energijai, LUMO energija nekinta. Antraceno struktūros modifikavimas heteroatomais leidžia keisti skylių poliarono energiją, kas yra svarbu optimizuojant skylių injekciją bei optimizuojant srovių balansą šviestukuose.

Apibendrinus, antraceno struktūros modifikavimas antroje padėtyje neišsprendžia mažo fluorescencijos kvantinio našumo problemos ir nesumažina interkombinacinės konversijos spartos. Tačiau atlikti įvairių 2-fenilantraceno ir jo ciklintų darinių tyrimai parodė, jog sterinių arilų ar alkilų pakaitų įvedimas pagerina plevėdaros savybes bei leidžia gauti amorfinius sluoksnius, pasižyminčius neblogu skylių judriu. Įdomiausia, jog antraceno struktūros modifikavimas įvairias hetero-atomais leidžia keisti skylių poliarono energiją plačiame 0,85 eV intervale, kad yra svarbu organinės optoelektronikos prietaisams.

4.2.2. Nesimetrinis antraceno struktūros modifikavimas 9 ir 10 padėtyse

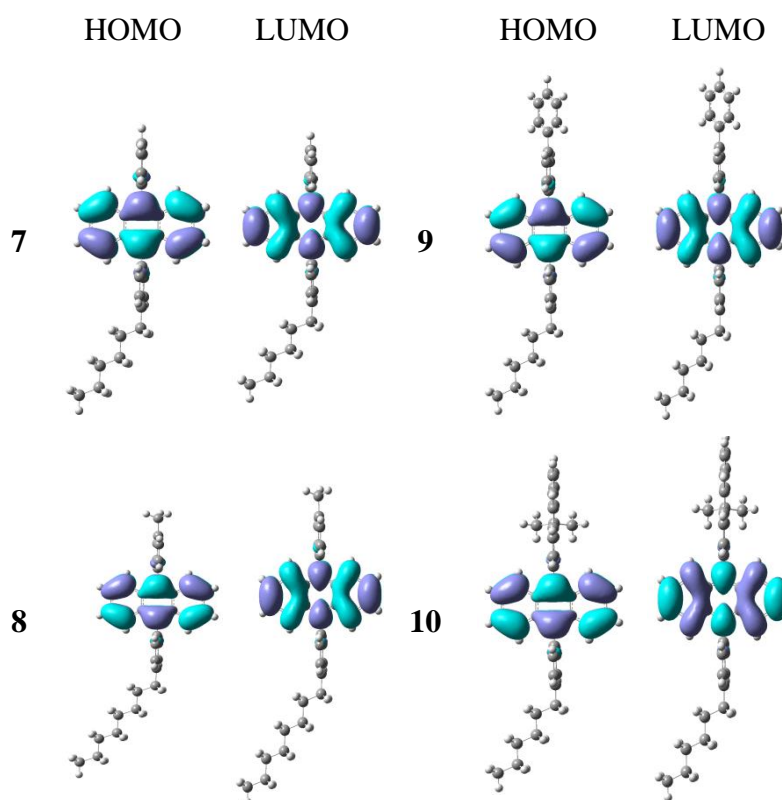
Atlikus antroje padėtyje modifikuotų antraceno darinių fluorescencijos, plevėdaros bei krūvio pernašos tyrimus ir pastebėjus, jog minėtos modifikacijos neišsprendė mažo fluorescencijos kvantinio našumo bei kristalizacijos problemų, toliau buvo nutarta nesimetriškai modifikuoti DPA struktūrą siekiant padidinti struktūrinę netvarką sluoksniuose. Tuo tikslu susintetinama serija DPA darinių: 9-fenil-10-(4-heksilfenil)antracenas (**7**), 9-*p*-tolil-10-(4-heksilfenil)antracenas (**8**), 9-(bifenil-4-il)-10-(4-heksilfenil)antracenas (**9**), 9-(9,9-dimetil-9*H*-fluoren-2-il)-10-(4-heksilfenil)antracenas (**10**). Šios medžiagos buvo susintetintos doc. Povilo Adomėno grupėje Vilniaus Universiteto Taikomųjų mokslų instituto Skystųjų kristalų laboratorijoje.

4.14 paveiksluke pavaizduotos nesimetrinių DPA darinių **7-10** struktūros. Matome, jog visi junginiai turi bendrą 10-fenil-4-heksil pakaitą ir skirtingus fragmentus 9-toje padėtyje: fenilą (**7**), fenil-*para*-metilą (**8**), bifenilą (**9**) bei dimeti-fluoreną (**10**). Tikimasi, jog minėtos struktūrinės modifikacijos leis pagerinti plevėdaros savybes bei padidinti skylių dreifo judrį išsaugant puikias fluorescencijos savybes, būdingas DPA.



4.14 pav. 9 ir 10-toje padėtyse modifikuoti antraceno junginiai.

DFT modeliavimas. 4.15 paveiksluke pavaizduota DPA darinių **7-10** su optimizuota geometrija elektronų krūvio tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO. Matome, jog krūvio tankis yra išplitęs per visą antraceno fragmentą, o maža dalis taip pat yra išplitusi link pakaitų 9 bei 10 padėtyse. Pats krūvio tankio pasiskirstymas yra beveik identiškas visuose DPA junginiuose **7-10** ir atkartoja būdingąjį nemodifikuotam antracenui [87]. Nepakeistame DPA fenilo grupės yra statmenos antraceno kamieniui. Modifikavus jas nedideliais pakaitais, dvisienis kampas tarp įvestų pakaitų bei antraceno kamieno sistemingai mažėja (žr. 4.5 lentelę). DPA ir jo darinio **7** optimizuotos struktūrų geometrijos beveik nesiskiria. Nedaug tesiskiria ir junginio **8** optimizuota struktūra. Masyvesni bifenilo bei dimetil-fluoreno pakaitai yra pasisukę gerokai mažesniais kampais, atitinkamai $78,87^\circ$ bei $79,24^\circ$. 10-fenil-4-heksil pakaito pasisukimo kampas mažėjo nuo $89,9^\circ$ junginiui **7** iki $80,19^\circ$ junginiui.



4.15 pav. DPA darinių **7-10** elektronų tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO. Suskaičiuota B3LYP/6-311G (d,p) bazėje įskaičiuojant THF aplinką.

4.5 lentelėje yra parodytos suskaičiuotos $S_0 \rightarrow S_1$ ir $S_0 \rightarrow T_1/T_2$ šuolių energijos bei S_0-S_1 šuolio oscilatoriaus stipriai, skaičiavimo metu įskaičiuojant tirpiklio (THF) poveikį. Matome, jog $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio energija sistemingai mažėja junginiams **7**→**10** dėl didėjančios π -konjuguotų elektronų sistemos dydžio įvedus labiau konjuguotus pakaitus bei sumažėjus jų posūkio kampams. Didėjanti konjugacija išilgai trumposios antraceno ašies (žr. 4.1 pav. b dalį) žymiai padidino oscilatoriaus stiprį, kuomet junginiui **7** šis siekė 0,207, o dariniui **10** šis išaugo net 42% iki 0,293. Didesnė oscilatoriaus stiprio vertė lemia didesnę spindulinių procesu spartą [128].

Teoriškai įvertintos T_1 būsenų energijos nedaug tesiskyrė ir siekė 1,73 – 1,738 eV. Šios vertės yra būdingos įvairiems antraceno dariniams [118]. DPA struktūros modifikavimas įvairiais alkilų bei arilų pakaitais lėmė daug didesnius T_2 energijos pokyčius. Įvertintos T_2 energijos nedaug tesiskyrė junginiams **7-9**, kuomet T_2 būsenų energija siekė 3,242 – 3,271 eV, tačiau labiausiai konjuguotam junginiui **10** T_2 energija buvo gerokai mažesnė ir siekė 3,027 eV. Matome, jog nedidelis konjugacijos išplėtimas išilgai trumposios ašies neturi didelės įtakos energijos lygmenų išsidėstymui, tačiau toliau plečiant konjugaciją pastebime, jog T_2 būsenų energija tampa mažesnė, nei S_1 . Aukštesnių tripletinių būsenų egzistavimas vos žemiau S_1 lygmens lemia didelę interkombinacinės konversijos spartą bei efektyvią nespindulinę rekombinaciją [90].

4.5 lentelė Suskaičiuotos DPA darinių **7-10** $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow T_1/T_2$ šuolių energijos, S_0-S_1 šuolio oscilatoriaus stipriai (f) bei dvisienių kampų, tarp antraceno kamieno ir pakaitų **9** ir **10**-toje padėtyse, vertės (Θ_1 ir Θ_2).

Jung.	f	$S_0 \rightarrow S_1$ (eV)	$S_0 \rightarrow T_1$ (eV)	$S_0 \rightarrow T_2$ (eV)	Θ_1 (°)	Θ_2 (°)
DPA	0,191	3,137	1,746	3,275	89,99	89,99
7	0,207	3,127	1,738	3,271	89,90	88,96
8	0,214	3,127	1,734	3,276	81,03	87,35
9	0,275	3,121	1,731	3,242	81,09	78,87
10	0,293	3,115	1,73	3,027	80,19	79,24

DSK tyrimai. Diferencinės skenuojančios kalorimetrijos rezultatai, parodantys DPA darinių **7-10** plevėdaros savybes, apibendrinti 4.6 lentelėje. Masyvesnių pakaitų įvedimas didino lydymosi temperatūras nuo 150°C junginiui **7** iki 225°C bei 195°C junginiams **9** bei **10**. Visi keturi DPA junginiai formavo kristalinius sluoksnius temperatūroms nukritus žemiau 100-155°C. Kaip ir lydymosi temperatūrų atveju, kristalizacijos temperatūros kito beveik sistemingai didėjant pakaitų 9-toje padėtyje masei. Deja, nei vieno junginio termogramose nebuvo stebėta stiklėjimo virsmų. Nesimetrinis DPA struktūros modifikavimas vien tik 9 bei 10 padėtyse vidutiniškai masyviais pakaitais neužtikrina sluoksnių amorfiškumo.

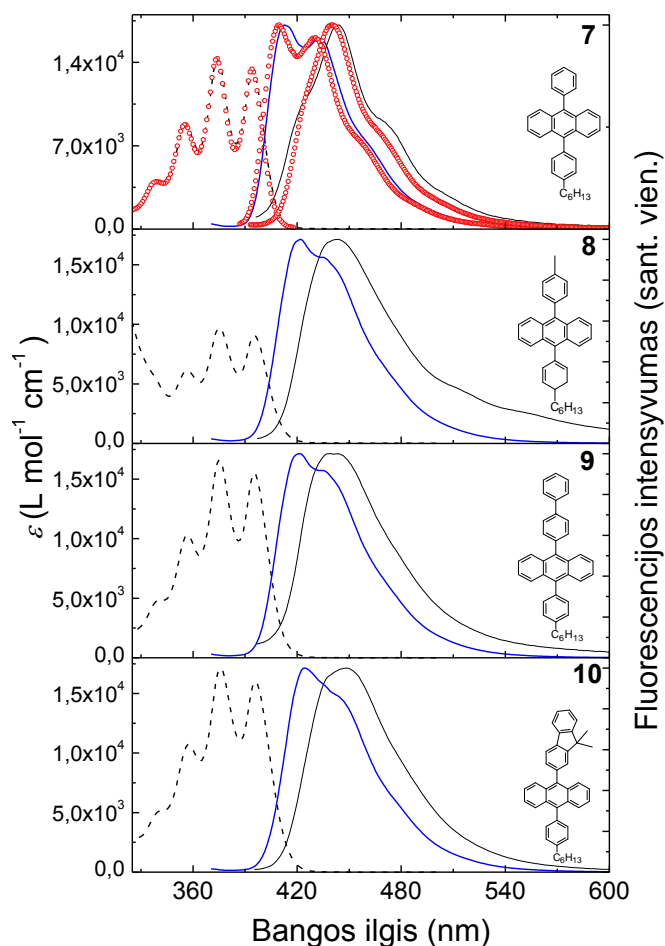
4.6 lentelė DPA darinių **7-10** šiluminės savybės: lydymosi (T_m), stiklėjimo (T_g) bei kristalizacijos (T_{cr}) temperatūros.

Jung.	T_m (°C)	T_{cr} (°C)	T_g (°C)
7	150	100	-
8	169-175	125	-
9	225	155	-
10	195	135	-

Sugerties ir fluorescencijos spektrai. 4.16 pav. parodyti DPA darinių **7-10** praskiestų tirpalų bei grynų sluoksnių sugerties ir fluorescencijos spektrai, o išsamūs parametrai nurodyti **4.7** lentelėje. Nepakeistas DPA buvo ištirtas tais pačiais metodais siekiant tiksliai įvertinti modifikacijų įtaką fluorescencijos savybėms.

DPA darinių **7-10** sugerties spektruose matome aiškiai išreikštą vibroninę struktūrą, būdinga antraceno kamienui [88], kuomet dominuoja pirmasis vibroninis pakartojimas. Nepakeisto DPA ir jo darinio **7** su papildoma 4-heksil grupe sugerties spektrai sutampa beveik idealiai, tik stebimas nežymus raudonasis poslinkis. DPA struktūros modifikavimas masyvesniais pakaitais nedaug išplečia konjuguotą π -elektronų sistemą tad vibroniniai pakartojimai sugerties spektre pasislenka tik keletu nanometrų. Nežiūrint to, šie nedideli pokyčiai gana žymiai keičia molinius sugerties koeficientus. DPA darinių **7-10**

ekstinkcijos koeficientas augo nuo maždaug $13400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nepakeistam DPA bei jo dariniui **7** iki $16000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ labiausiai konjuguotam junginiui **10**. Molinio sugerties koeficiento išaugimas sutampa osciliatoriaus stiprio padidėjimu.



Fluorescencijos intensyvumas (sant. vien.)

4.16 pav. DPA darinių **7-10** sugerties (taškuota juoda linija), praskiestų tirpalų (mėlyna stora vientisa linija) bei grynų sluoksnių (juoda plona vientisa linija) fluorescencijos spektrai. Raudoni taškai yra nemodifikuoto DPA sugerties ir THF tirpalo bei plėvelės fluorescencijos spektrai.

DPA darinių **7-10** praskiestų tirpalų fluorescencijos spektrai yra stebimi ties $413 - 424 \text{ nm}$. Stebimas raudonasis poslinkis yra dėl labiau išplitusios konjugacijos. Skirtingai nei sugerties spektrų atveju, fluorescencijos spektrų vibroninė struktūra yra žymiai mažiau išreikšta. Tai rodo esant geometriniam molekulių struktūros pokyčiams vykstant sužadintų būsenų relaksacijai, kurie stipresni junginiams **9** bei **10**. DPA junginiai, dekoruoti masyvesniais pakaitais, taip pat pasižymi didesniu Stokso poslinkiu.

Grynų plėvelių emisijos spektrai stebimi ties $444-449 \text{ nm}$. Didžiausi skirtumai matomi grynų plėvelių sugerties spektruose. DPA struktūros

modifikavimas 10-fenilo pakaitą dekoravus 4-heksil grandinėle nekeičia fluorescencijos spektrų struktūros. Kaip ir DPA atveju, spektre stebima vibroninė struktūra, tačiau dominuoja nebe nulinis, o pirmasis vibroninis pakartojimas. Vibroninės struktūros egzistavimas bei spektro krašto raudonasis poslinkis rodo esant efektyvią eksitoninę saveiką bei kristalinę sluoksnio struktūrą. Nedidelio metilo fragmento įvedimas į 4-tąją 9-fenilo padėtį gerokai pakeičia spektro struktūrą, kuomet nebestebimi vibroniai pakartojimai bei atsiranda neintensyvi nauja ilgabangė juosta. Bestruktūriai grynų sluoksnių fluorescencijos spektrai būdingi amorfiniams sluoksniams, o ilgabangės juostos – eksimerų būsenoms. Tai rodo galimą sluoksnio nehomogeniškumą. Masyvesnių bei labiau šakotų pakaitų įvedimas lemia, jog DPA darinių **9** bei **10** sluoksnių spektruose stebima tik viena bestruktūre fluorescencijos juosta, nedaug pasislinkusi nuo pavienių molekulių emisijos spektro, būdinga amorfinių sluoksnių fluorescencijos spektrams.

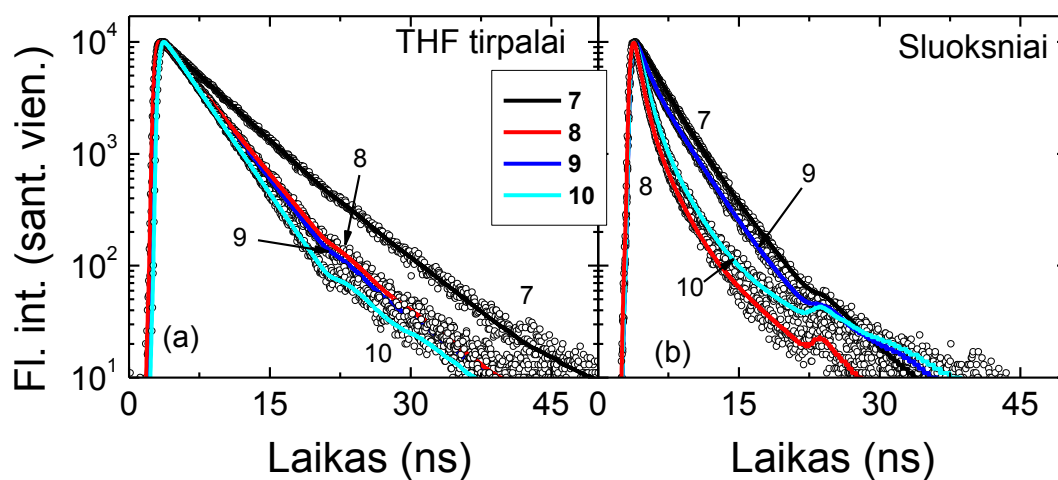
4.7 lentelė DPA darinių **7-10** sugerties ir fluorescencijos duomenys: sugerties spektro vibroninių pakartojimų smailių padėtys (λ_{sug}) bei moliniai sugerties koeficientai (ε) ties nuliniu vibronu, tirpalų fluorescencijos spektrų nulinio vibrono bei grynų sluoksnių smailių padėtys (λ_{F}).

Jung.	THF tirpalai		Sluoksniai	
	λ_{sug} (nm)	ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{FL} (nm)	λ_{FL} (nm)
1	355, 374, 394	13350	413	444
2	357, 375, 395	14100	422	444
3	356, 375, 395	15500	422	444
4	357, 376, 396	16000	424	449
DPA	355, 374, 394	13430	410	441

DPA darinių **7-10** praskiestų tirpalų fluorescencijos kvantiniai našumai siekia 0,58-0,78. Nustatytos vertės yra kiek mažesnės, nei nmodifikuoto DPA (0,94), tačiau palyginamos su kitų panašių 9 bei 10-toje pakeistų antraceno darinių Φ_{F} vertėmis [109], [115], [132], [133]. Mažiausias fluorescencijos

kvantinis našumas buvo nustatytas **10** dariniui su labiausiai išplėsta konjuguotų π -elektronų sistema. Detaliau fluorescencijos kvantinio našumo skirtumų priežastys bus nagrinėjamos vėliau. Grynų sluoksnių Φ_F buvo gerokai mažesnis ir siekė 0,15-0,26, dėl fluorescencijos koncentracinio gesinimo, nors nustatytas Φ_F buvo gerokai didesnis, nei 2-fenilantraceno darinių **1-6**. Panašios grynų sluoksnių Φ_F vertės buvo nustatytos ir kitiems DPA dariniams [109].

Sužadavimo relaksacija. DPA darinių **7-10** praskiestų tirpalų bei grynų plėvelių fluorescencijos gesimo kinetikos yra pavaizduotos 4.17 pav., o laikinės charakteristikos parodytos 4.8 lentelėje. Matome, jog DPA darinio **7** fluorescencijos gesimo trukmė yra panaši į nmodifikuoto DPA. Fluorescencijos gesimo trukmė mažėjo didėjant π -konjuguotų elektronų sistemos dydžiui dėl besikeičiančių spindulinių ir nespindulinių procesų spartos (žr. 4.4.1 lygtį).



4.17 pav. DPA darinių **7-10** fluorescencijos gesimo kinetikos. a) praskiestų THF tirpalų, b) grynų plėvelių. Spalvotos kreivės yra eksponentinės aproksimacijos.

Matome, jog spindulinės rekombinacijos trukmė yra gana panašios į nmodifikuoto DPA, tačiau **7** dariniui nustatyta mažesnė τ_r vertė. Daug labiau skyrėsi nespindulinių procesų spartos. Nmodifikuoto DPA τ_{nr} siekia 100 ns, kas ir lemia ypatingai aukštą medžiagos fluorescencijos kvantinį našumą. Pakaitų įvedimas gerokai paspartina nespindulinius procesus. DPA dariniams **7-9** τ_{nr} sparta išauga maždaug 6 kartus, tačiau beveik nesiskiria lyginant

tarpusavyje. Panaši spindulinių ir nespindulinių procesų sparta ir lemia panašų šių darinių fluorescencijos kvantinį našumą. DPA darinys **10** išsiskiria mažiausiu Φ_F ir sparčiausia nespinduline rekombinacija.

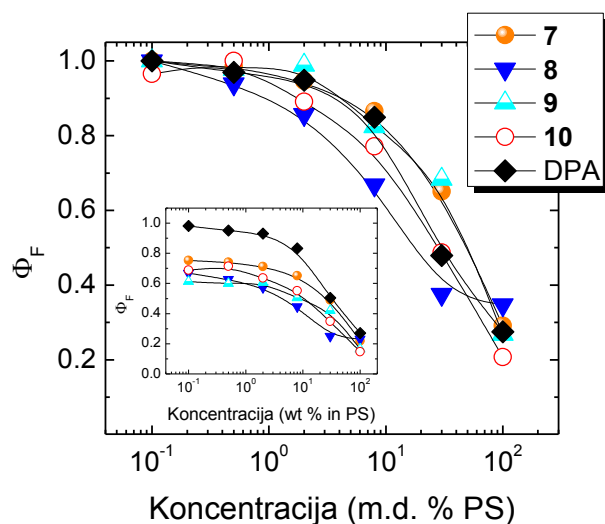
4.8 lentelė DPA darinių **7-10** laikinės charakteristikos (fluorescencijos gesimo trukmė (τ_F), spindulinė (τ_r) bei nespindulinės gesimo trukmės (τ_{nr})) bei fluorescencijos kvantinis našumai (Φ_F).

Jung.	THF tirpalas			Grynas sluoksnis		0.1% m.d. PS sluoksnis				
	τ_F (ns)	τ_r (ns)	τ_{nr} (ns)	Φ_F	τ_F (ns)	Φ_F	τ_F (ns)	τ_r (ns)	τ_{nr} (ns)	Φ_F
7	5.6	8.4	17.0	0.67	2.58 [77%]	0.27	7.2	9.6	28.7	0.75
					4.75 [23%]					
8	4	5.2	18.6	0.78	0.58 [48%]	0.15	5.2	7.5	16.8	0.69
					1.9 [40%]					
9	4.2	5.8	15.2	0.72	6.53 [12%]	0.15	5.3	8.6	17.4	0.67
					0.91 [21%]					
10	3.5	6.1	8.3	0.58	3.22 [75%]	0.2	4.8	7.8	12.2	0.61
					14.22 [4%]					
DPA	6	6.4	100	0.94	0.87 [52%]	0.26	8.1	8.3	405	0.98
					2.55 [39%]					
					12.62 [9%]					
					0.64 [17%]					
					2.66 [44%]					
					7.62 [39%]					

Norint išsiaiškinti, nespindulinės relaksacijos prigimtį (atskirti elektron-vibroninė sąveiką [134], [135] ir interkombinacinę konversiją) buvo atlikti τ_F bei Φ_F matavimai molekules patalpinus į standžią PS polimero matricą, kuomet molekulių ir jų pakaitų judesiai yra gerokai apriboti. Matome, kad DPA nespindulinės relaksacijos sparta sumažėja keturis kartus apribojus vibracijas, bet visgi išlieka labai maža. Tuo tarpu virpesių apribojimas labai mažai (iki 30%) keičia nespindulinės relaksacijos spartą, kuri yra yra daugiau nei 10 kartų spartesnė nei DPA, todėl, kad pagrindinis nespindulinės rekombinacijos kanalas yra interkombinacinė konversija, kurios sparta priklauso tik nuo energijos lygmenų išsidėstymo molekulėje. DPA darinių **7-9**, kur T_2 lygmuo

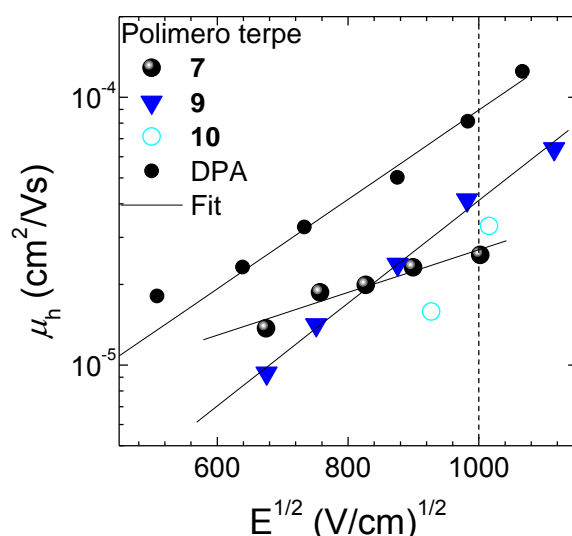
yra virš S_1 lygmens, Φ_F yra didesnis, nes interkombinacinė konversija negali vykti efektyviai dėl kelių šimtų meV energijos barjero tarp S_1 ir T_2 . Tuo tarpu DPA junginyje **10** T_2 lygmuo yra 88 meV žemiau S_1 kas ir lėmė sparčiausią nespindulinę rekombinaciją vykstant interkombinacinei konversijai. Panaši situacija buvo aprašyta ir Huang ir kitų darbe [136]. Padidėjusi spindulinių procesų sparta dėl išaugusio oscilatoriaus stiprio lėmė, jog fluorescencijos kvantinis našumas nekrito taip stipriai, kaip 2-fenilantracenui ir jo dariniams **1-6**, kaip buvo aptarta 4.4 skyrelyje. Nežiūrint to, DPA darinių **7-10** fluorescencijos kvantinis našumas išlieka mažesnis nei DPA net ir PS terpėje.

Fluorescencijos koncentracinis gesinimas. Fluorescencijos našumo koncentracinio gesinimo sparta DPA dariniuose **7-10** yra parodyta 4.18 pav. Esant mažai medžiagos koncentracijai polimere, sluoksnio savybės sutampa su pavienių molekulių fluorescencijos savybėmis. Didėjant medžiagos koncentracijai, molekulės pradeda saveikauti ir sužadینimas gali migruoti link nespindulinės rekombinacijos centrų ir mažinti Φ_F . Esant mažiausiai medžiagos koncentracijai PS, visų junginių Φ_F sutampa su pavienių molekulių našumo vertėmis prakiestuose tirpaluose. Nors žymesnis gesinimas prasideda tik medžiagos koncentracijai viršijus 8 m.d.%, tačiau DPA junginių **8** ir **10** Φ_F gesinasi kiek efektyviau. Koncentracijai viršijus 8 m.d.%, **7** ir **9** junginių fluorescencijos našumas išlieka kiek didesnis, nei DPA. Taigi jose koncentracinis gesinimas yra kiek silpnesnis nei DPA.



4.18 pav. DPA darinių **7-10** normuoto fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo medžiagos koncentracijos PS matricoje. Įklijoje pavaizduota absoliutinės Φ_F vertės.

Krūvinikų pernaša ir jonizacijos potencialas. 4.19 paveikslėlyje pavaizduota DPA darinių **7**, **9** ir **10** skylių judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio PS plėvelėse esant 50 m.d.% koncentracijai, o tikslios vertės nurodytos 4.9 lentelėje. Grynų plėvelių skylių dreifo judris negalėjo būti įvertintas dėl liejimo metu susidariusių polikristalų. DPA ir jo darinių **7**, **9** ir **10** skylių dreifo judris buvo panašus ir siekė maždaug $2,5-8,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Nežiūrint to, įvertintas skylių dreifo judris buvo palyginamas su nustatyto panašios struktūros antraceno dariniams grynuose sluoksniuose [108]. Junginio **8** skylių dreifo judris negalėjo būti įvertintas dėl per mažo signalo intensyvumo. DPA darinių **7-10** jonizacijos potencialai, kurie parodo sluoksnio HOMO lygmens energiją, buvo gana panašūs ir siekė 5,48-5,85 eV. Nustatytos I_p vertės yra palyginamos su kitų antraceno darinių I_p vertėmis (žr. tolimesnius skyrelius).

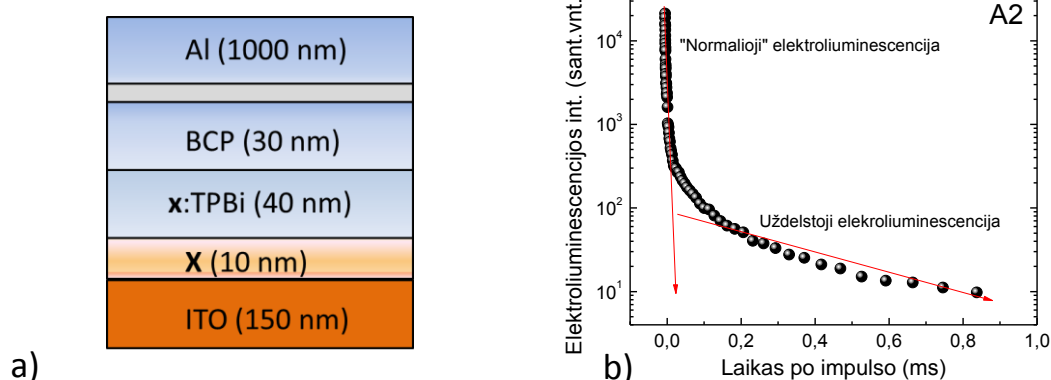


4.19 pav. DPA darinių **7**, **9** ir **10** skylių judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio PS plėvelėse esant 50 m.d.% koncentracijai. Linijos yra Pulio-Frenkelio modelio aproksimacija.

4.9 lentelė DPA darinių **7-10** lietu 50% m.d. PVB sluoksnių skylių judrio vertės esant 1 MV/cm lauko stipriui (μ_h), jonizacijos potencialo vertės (I_p).

Jung.	$\mu_h (\text{cm}^2/(\text{Vs}))$	$I_p (\text{eV})$ ^[b]
7	$2.6 \cdot 10^{-5}$	5.85
8	-	5.48
9	$4.1 \cdot 10^{-5}$	5.72
10	$3 \cdot 10^{-5}$	5.66
DPA	$8,9 \cdot 10^{-5}$	

OLED prietaisas. Nemažas fluorescencijos kvantinis našumas bei neblogos krūvio pernašos savybės leidžia tikėtis sėkmingų šių antraceno darinių pritaikymo organiniams šviestukams. Dr. Arūnas Miasojedovas panaudojo keletą DPA darinių OLED struktūrose (žr. 4.20 pav. a). Neoptimizuoto OLED su DPA spinduoliu **9** emisiniame sluoksnyje IKN siekė 1,8%, daugiau, nei buvo galima tikėtis tokio našumo spinduoliui su standartiniai šviesos išstrūkos parametrais (maždaug 1%). Tokį IKN išaugimą lėmė efektyvus TTA, kurio egzistavimą patvirtina uždelstoji elektroliuminescencijos kinetikos dedamoji (žr. 4.20 pav. b). Derėtų atkreipti dėmesį į tai, jog skylių injekcijos ir pernašos sluoksnis buvo padarytas iš to pačio DPA darinio **9**. Tai rodo, jog šie DPA junginiai yra netik perspektyvūs spinduoliai, bet ir skylių pernašos medžiagos.



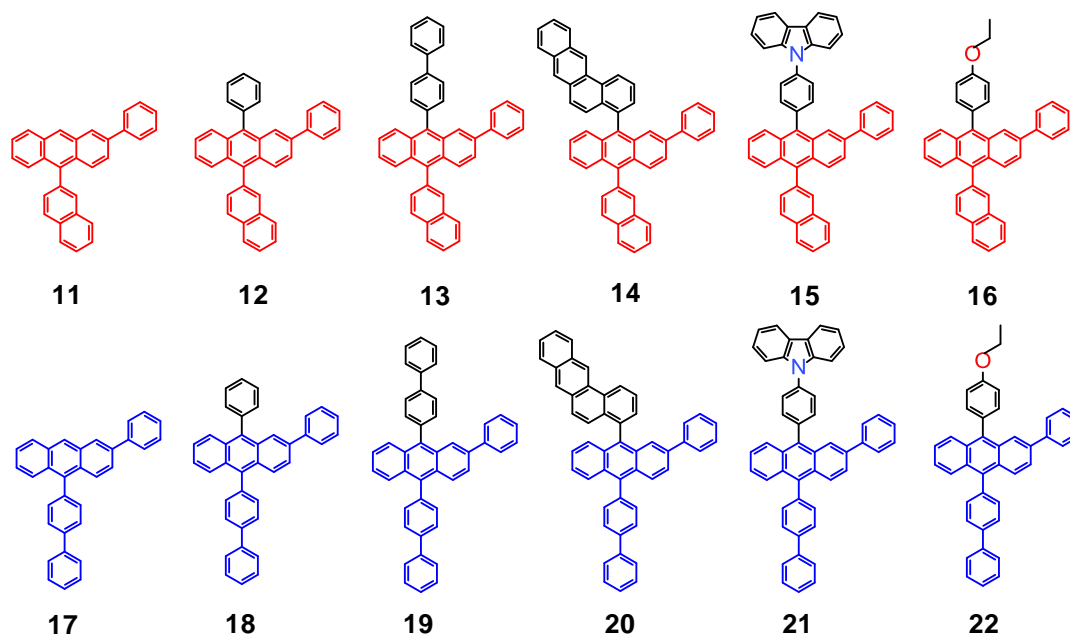
4.20 pav. a) OLED su DPA dariniu **9** emisiniame sluoksnyje struktūra (x parodo junginio **9** panaudojimo OLED prietaise vietą). ITO – indžio alavo oksidas, TPBi - 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetril)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazolas), BCP - 2,9-Dimethyl-4,7-difenil-1,10-fenantrolinas. b) OLED su DPA dariniu **9** emisiniame sluoksnyje elektroliuminescencijos kinetika.

Apibendrinus, DPA struktūros nesimetrinis 9,10 modifikavimas heksilo bei nestambiomis arilų grupėmis šiek tiek sumažina fluorescencijos kvantinį našumą, lyginant su nemodifikuotu DPA, tačiau našumas išlieka aukštas (iki 0,78). Pernelyg didelis konjugacijos išplėtimas išilgai ilgosios ašies spartina interkombinacinę konversiją, kas lemia mažėjantį fluorescencijos kvantinį

našumą. Minėtos modifikacijos nesusilpnina efektyvios kristalizacijos, būdingos DPA. Nežiūrint to, skylių dreifo judris 50 m.d. % koncentracijos polimero plėvelėje yra gana aukštas. Pagamintas šviestukas demonstravo TTA sustiprintą emisiją.

4.2.3. Antraceno struktūros nesimetrinis modifikavimas pakaitais 2, 9 ir 10 padėtyse

Nesimetrinis antraceno struktūros modifikavimas pakaitais 9 bei 10-toje padėtyse neužtikrino sluoksnių amorfiškumo. Remiantis antraceno modifikavimo antrojoje padėtyje rezultatais, pristatytais 4.4 skyrelyje, buvo susintetinta 12 naujų nesimetriškai pakeistų triarilantraceno darinių (žr. 4.21 pav.), turinčių papildomą fenilo pakaitą antrojoje padėtyje. Papildomo erdvinio skyriklio įvedimas, tikėtina, pagerins plevėdarą bei leis pasiektį aukštą skylių judrį nesumažinant fluorescencijos kvantinio našumo. Šių triarilantraceno darinių sintezė bei tyrimų rezultatai aprašyti [S2] darbe.

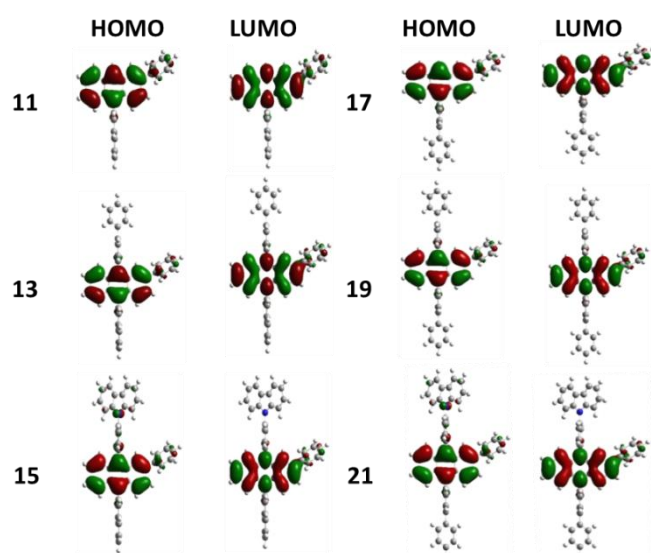


4.21 pav. Nesimetriškai pakeisti 2-fenilantraceno junginiai 11-22.

Minėti triarilantraceno junginiai, struktūriškai, gali būti suskirstyti į dvi grupes, kur vieni turi bendrą 10-(2-naftilo) pakaitą (junginiai 11-16), o kiti – bendrą 10-bifenilo pakaitą junginiai (17-22). Visi triarilantraceno junginiai turėjo bendrą 2-fenilo erdvinį skyriklį. Pakaitai 9-toje vietoje, parinkti taip, jog skirtųsi savo erdvine struktūra, buvo bendri abiejų grupių junginiams. Šie pakaitai buvo tokie: H (11 ir 17), fenilas (12 ir 18), bifenasilas (13 ir 19),

benz[a]antracenas (**14** ir **20**), 9-fenilkarbazolas (**15** ir **21**) bei 4-etoksifenilas (**16** ir **22**).

DFT modeliavimas. Keletos charakteringų triarilantraceno darinių **11**, **13**, **15**, **17**, **19** ir **21** elektronų tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO pavaizduotas 4.22 pav. Matome būdingą antracenui krūvio tankio pasiskirstymą [87], kuomet konjugacija yra simetriškai išplitusi per visą antraceno fragmentą. Nedidelė dalis π -konjuguotų elektronų yra išplitusi per visą 2-fenilo pakaitą, taip pat dalis konjugacijos yra išplitusi link pakaitų 9 bei 10 padėtyse. Kiek didesnė dalis elektronų tankio HOMO yra išplitusi link 9-fenilkarbazolo pakaitu dėl donorinių karbazolo grupės savybių.



4.22 pav. Triarilantraceno darinių **11**, **13**, **15**, **17**, **19** ir **21** krūvio tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO. Suskaičiuota B3LYP/6-311G (d,p) bazėje įskaičiuojant THF aplinką.

Optimizavus šių triarilantraceno darinių **11**, **13**, **15**, **17**, **19** ir **21** struktūrą, nustatyta, jog arilų pakaitai 9 bei 10 padėtyse yra beveik statmeni (dvisienio kampo vertės siekė $86,3 - 89,5^\circ$), o 2-fenilo grupė buvo pasisukusi maždaug 48° kampu. Tokia geometrinė molekulių struktūra lėmė, jog konjugacija link pakaitų 9 bei 10 padėtyse išplito gerokai mažiau, nei link 2-fenilo grupės.

Suskaičiuotos $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow T_1/T_2/T_3/T_4$ šuolių energijos bei $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio osciliatoriaus stipriai, įskaičiuojant tirpiklio poveikį, yra pavaizduoti 4.10 lentelėje. Matome, jog konjugacijos išplėtimas išilgai trumposios

antraceno ašies mažina šuolio $S_0 \rightarrow S_1$ energiją nuo 3,07 eV iki 3,01 eV dariniams **11-13** bei nuo 3,16 eV iki 3,09 eV dariniams **17-19**, kuomet likusių triarilantraceno darinių $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio energija beveik nekito ir siekė maždaug 3,08-3,09 eV.

4.10 lentelė Suskaičiuotos 2-fenilantraceno darinių **11-22** $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow T_1/T_2/T_3/T_4$ šuolių energijos, S_0-S_1 šuolio osciliatoriaus stipriai (f).

Jung.	$S_0 \rightarrow S_1$ (eV)	$S_0 \rightarrow T_1$ (eV)	$S_0 \rightarrow T_2$ (eV)	$S_0 \rightarrow T_3$ (eV)	$S_0 \rightarrow T_4$ (eV)	f
11	3.069	1.732	2.721	3.07	3.327	0.125
12	2.995	1.693	2.714	3.031	3.287	0.189
13	3.011	1.699	2.725	3.212	3.378	0.22
14	3.079	1.736	2.729	2.887	3.067	0.232
15	3.082	1.725	2.727	3.145	3.212	0.195
16	3.089	1.721	2.734	3.209	3.37	0.161
17	3.16	1.764	2.73	3.25	3.432	0.097
18	3.096	1.742	2.727	3.22	3.414	0.148
19	3.092	1.74	2.728	3.221	3.415	0.184
20	3.075	1.729	2.726	2.844	3.068	0.229
21	3.082	1.735	2.745	3.145	3.219	0.198
22	3.09	1.743	2.738	3.217	3.412	0.164

Žemiausios tripletų būsenos energija siekė 1,693-1,764 eV ir buvo palyginama su įprasta antraceno T_1 būsenų energija [118], [137]. Kadangi T_1 būsenos randasi beveik draustinių energijų tarpo viduryje, jog vargiai gali dalyvauti interkombinacinėje konversijoje, tikėtina, taip pat ir dėl simetrijos draudimo [90], tačiau T_2 būsenų energija buvo tik maždaug 200 meV mažesnė, nei S_1 ir siekė 2,714-2,745 eV. Toks singuletinių ir tripletinių lygmenų išsidėstymas yra palankus efektyviai interkombinacinei konversijai. Dar vienas papildomas interkombinacinės konversijos kanalas galėtų būti termiškai aktyvuotas $S_0 \rightarrow T_3$ vyksmas, kadangi T_3 būsenų energija yra tik apie 100 meV didesnė už S_1 . Kiek kitokiu tripletinių lygmenų išsidėstymu išsiskiria **14** bei **20** triarilantraceno junginiai, modifikuoti stambiu 10-benz[a]antraceno pakaitu, kuomet ir T_3 būsenų energija buvo mažesnė už S_1 . Teoriškai įvertinti $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio osciliatoriaus stipriai sistemingai didėjo **11-14** (nuo 0,125 iki 0,232) bei

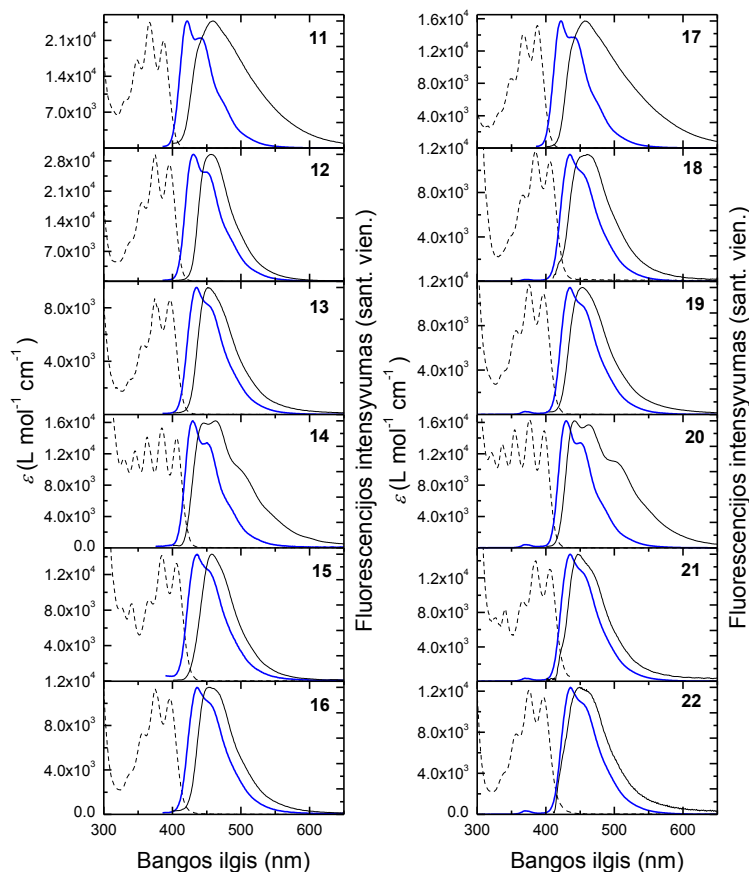
17-20 (nuo 0,097 iki 0,229) triarilantraceno dariniams dėl plečiamos konjugacijos išilgai trumposios antraceno ašies. Kiek mažesnės oscilatoriaus stiprio vertės nustatytos likusiems dariniams **15, 21**, bei **16, 22** (atitinkamai maždaug 0,2 bei 0,16).

DSK analizė. Triarilantraceno darinių **11-22** plevėdaros savybės buvo tirtos atliekant diferencinės skenuojančios kalorimetrijos tyrimus, kurių rezultatai parodyti 4.11 lentelėje. Matome, jog lydymosi temperatūra nuosekliai didėjo nuo 185°C iki 330°C junginiams **11-15** įvedant vis masyvesnį pakaitą į 10 padėtį, kuomet jokių sistemingų pokyčių nebuvo pastebėta analogiškiems dariniams **17-21** su 9-bifenilo pakaitu vietoje 9-(2-naftilo). Kiek žemesnės lydymosi temperatūros įvertintos junginiams **16-22**. Dauguma junginių kristalizavosi 100-260°C, temperatūrose. Papildomas antraceno struktūros modifikavimas 2-fenilo grupe užtikrina sluoksnių amorfiškumą keletui triarilantraceno junginių **17** bei **22**, kuomet stiklėjimo temperatūros siekė 24-60°C. Nežiūrint to, beveik visų likusiųjų junginių lietos plonos plėvelės buvo lygios ir be didesnių kristalinių intarpų, tačiau dėl silpno signalo stiklėjimo temperatūros nebuvo nustatytos.

4.11 lentelė 2-fenilantraceno darinių **11-22** šiluminės savybės: lydymosi (T_m), bei kristalizacijos (T_{kr}) temperatūros.

Jung.	T_m (°C)	T_{kr} (°C)
11	185	-
12	230	-
13	253	117
14	307	198-212
15	330	-
16	223-227	162-182
17	160	-
18	280	155
19	146-160	59
20	325	252-260
21	241	-
22	145-155	100

Sugerties ir fluorescencijos spektrai. Triarilantraceno darinių **11-22** praskiestų tirpalų bei grynų plėvelių sugerties bei fluorescencijos spektrai parodyti 4.23 pav., o detalūs parametrai nurodyti 4.12 lentelėje.



4.23 pav. Triarilantraceno darinių **11-22** sugerties (taškuota juoda linija), praskiestų tirpalų (mėlyna stora vientisa linija) bei grynų sluoksnių (juoda plona vientisa linija) fluorescencijos spektrai

Triarilantraceno darinių **11-22** sugerties spektruose stebima antracenui būdinga vibroninė struktūra [88] dėl standaus molekulinės karkaso, kuomet dominuoja pirmasis vibroninis pakartojimas, o papildomo 2-fenilantraceno pakaito įvedimas nedaug pakeitė molekulinės standumą, tačiau darinių **14** bei **20** sugerties spektruose stebėta kiek kitokia vibroninė struktūra, nei likusių darinių spektruose, tikėtina, dėl benz[a]antraceno grupės įtakos. Nulinis sugerties spektro vibroninis pakartojimas stebėtas ties maždaug 388 nm junginiams **11** bei **17**. Plečiant konjugaciją įvedant arilų pakaitus į 10-tąją padėtį, stebimas sugerties krašto slinkimasis iki 406 nm labiausiai konjuguotiems dariniams **15** bei **21**. Eksperimentiškai įvertintos sugerties spektrų slinkimosi tendencijos sutapo su teoriškai įvertintomis. Triarilantraceno darinių **11-22** moliniai sugerties koeficientai derėjo su nustatytais panašiais antraceno dariniams (žr.

4.2.1-4.2.2. skyrelius) ir siekė 10500-15000 L mol⁻¹cm⁻¹. Išplečiant π -konjuguotų elektronų sistemą išilgai trumposios antraceno molekulės ašies, moliniai sugerties koeficientai, kaip ir įvertintas osciliatoriaus stipris, sistemingai didėjo.

Triarilantraceno darinių **11-22** fluorescencijos spektrai buvo stebėti ties 422-436 nm. Raudonasis emisijos spektrų poslinkis sutapo su sugerties spektrų poslinkiu dėl didėjančios molekulių konjugacijos. Spektrų struktūra buvo panaši į jau pristatytų DPA darinių **7-11**, kuomet fluorescencijos ir sugerties spektrai nesudarė veidrodinio atspindžio dėl padidėjusios molekulinės struktūros transformacijų vykstant sužadavimo relaksacijai, o vibroninė struktūra buvo daug mažiau išreikšta. Kiek labiau masyvesniais pakaitais modifikuoti junginiai **15**, **16**, **21** bei **22** išsiskyrė dar silpniau išreikšta vibronine struktūra. Įvertinti Stokso poslinkiai siekė 0.17-0.28 eV ir buvo kiek didesni labilesnėms molekulėms.

4.12 lentelė Triarilantraceno darinių **11-22** sugerties ir fluorescencijos duomenys: sugerties spektro nulinio vibrono padėtys (λ_{sug}) bei moliniai sugerties koeficientai (ε) ties nuliniu vibronu, tirpalų fluorescencijos spektrų nulinio vibrono bei grynų sluoksnių smailių padėtys (λ_{F}).

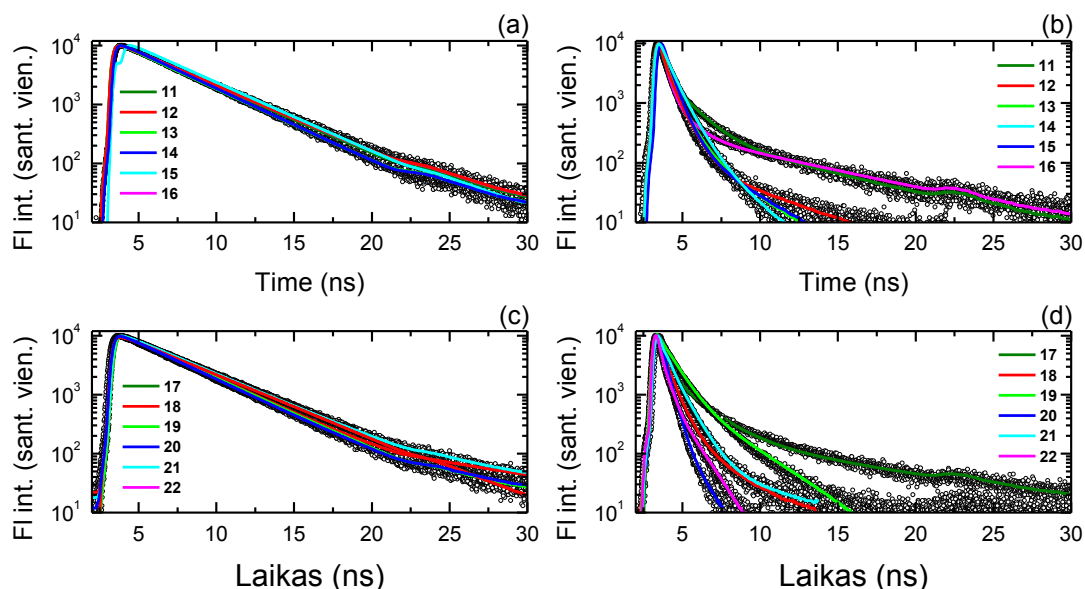
Jung.	THF tirpalas		Sluoksnis	
	λ_{sug} (nm)	ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{F} (nm)	λ_{FL} (nm)
11	387	9700	422	460
12	396	10060	430	456
13	397	12240	435	452
14	406	14000	430	445
15	406	13250	436	458
16	396	10445	436	453
17	388	15200	422	457
18	406	10850	435	461
19	396	10870	435	453
20	398	14934	430	442
21	406	13020	435	447
22	396	12125	436	449

Triarilantraceno darinių **11-22** grynų plėvelių fluorescencijos spektrai stebėti ties 442-461 nm, pasislinkę per 0.08-0.24 eV nuo išmatuotų praskiestiems tirpalams dėl atsiradusių tarpmolekulinių sąveikų plonuose sluoksniuose. Masyviausiais pakaitais modifikuotų darinių spektrai (**14, 15, 21, 22**) buvo mažiausiai pasislinkę į raudonąją pusę. Aiškios tendencijos stebėtos **11-13** bei **17-19** fluorescencijos spektruose. Šiuo atveju, spektrų pločiai sistemingai mažėjo nuo 0.52 eV iki 0.33 eV įvedant vis labiau šakotus pakaitus į 10-tąją antraceno molekulės padėtį dėl mažėjančios tarpmolekulinės sąveikos. Tolesnis triarilantraceno struktūros modifikavimas nedaug keitė spektrų struktūrą, išskyrus junginių **14** bei **20**, kuomet stebėta kitokia vibroninė struktūra, tikriausiai dėl masyvaus benz[a]antraceno pakaito įtakos.

Triarilantraceno darinių **11-22** praskiestų tirpalų fluorescencijos kvantinis našumas (žr. 4.12 lentelę) siekia 0.36 - 0.49. Panašios Φ_F vertės buvo nustatytos ir kitiems antraceno dariniams, modifikuotiems 2, 9 bei 10 padėtyse [81], [94] dėl dominuojančios nespindulinės rekombinacijos. Nespindulinė relaksacija gali vykti dviem pagrindiniais kanalais – dėl elektronų ir virpesių sąveikos, bei per tripletinius sužadinimus. Papildomų pakaitų įvedimas į antraceno struktūrą (ypač 2-fenilo) gali padidinti molekulės labilumą, taigi ir elektron-vibroninės sąveikos stiprį, arba pakeisti energijos lygmenų energijas ir taip paspartinti ISK [90]. Detaliau dominuojantys vyksmai bus aptarti žemiau. Grynų plėvelių fluorescencijos kvantinis našumas siekia 0.03 - 0.13. Glaudus molekulių pakavimasis plėvelėse leidžia sužadinimui migruoti bei pasiekti nespindulinės rekombinacijos centrus, kas ir lemia gerokai sumažėjusi fluorescencijos kvantinį našumą. Triarilantraceno darinių **11-22** grynų plėvelių Φ_F buvo gerokai mažesnis, nei DPA darinių **7-11**, tikriausiai dėl 2-fenilo grupės įtakos.

Sužadinimo relaksacija. Triarilantraceno darinių **11-22** praskiestų tirpalų bei grynų sluoksnių fluorescencijos gesimo kinetikos parodytos 4.24 pav., o detalūs parametrai nurodyti 4.14 lentelėje. Matome, jog visų

darinių praskiestų tirpalų kinetikos yra labai panašios, o fluorescencijos gesimo trukmė siekia 3.5-4 ns, daug mažiau, nei buvo nustatyta DPA [40] ir jo dariniams **7-11** dėl pasikeitusių spindulinių ir nespindulinių procesų spartų (žr. 4.4.1 lygtį).



4.24 pav Triarilantraceno darinių **11-22** fluorescencijos gesimo kinetikos. a) ir c) praskiestų THF tirpalų, b) ir d) grynų plėvelių. Spalvotos kreivės yra eksponentinės aproksimacijos

Žemą triarilantraceno darinių Φ_F lemia dominuojanti nespindulinė rekombinacija, kurios sparta ($\tau_{nr}^{-1} = 5.9-7.2 \text{ ns}^{-1}$) yra didesnė už spindulinių procesų. Triarilantraceno struktūros modifikavimas pakaitais 9 bei 10 padėtyse mažai keitė nespindulinių procesų spartą dėl beveik statmenos jų orientacijos antraceno kamieno atžvilgiu, tad τ_{nr} paspartėjimas gali būti siejamas su 2-fenilo grupės įtaka. Kadangi nespindulinių procesų sparta kito mažiau, nei spindulinių, tad pastebėti fluorescencijos kvantinio našumo skirtumai buvo sąlygoti spindulinių procesų spartos kitimo. τ_f kito nuo 10.6 ns (**21**) iki 7.3 ns (**19** ir **20**) kuomet didžiausias Φ_F (0.46-0.49) ir buvo nustatytas junginiams su sparčiausia spinduline rekombinacija bei didžiausiais moliniais sugerties koeficientais. Tai ypatingai aiškiai matėsi junginiams **11**→**12**→**13**, kur Φ_F sistemingai didėjo kartu su didėjančia spindulinių procesų sparta dėl konjugacijos išplėtimo išilgai trumposios antraceno ašies. Junginiams

17→18→19 minėta tendencija pasireiškė kiek silpniau, tikėtina, dėl spartesnės nespindulinės rekombinacijos dėl labilios bifeniolo grupės įtakos. Likusiems triarilantraceno dariniams aiškesnių tendencijų nepastebėta.

4.14 lentelė Triarilantraceno darinių **11-22** laikinės charakteristikos (fluorescencijos gesimo trukmė (τ_F), spindulinė (τ_r) bei nespindulinės gesimo trukmės (τ_{nr})) bei fluorescencijos kvantinis našumas (Φ_F).

Jung.	THF tirpalas				Grynas sluoksniai		0.1% m.d. PS sluoksniai			
	τ_F (ns)	τ_r (ns)	τ_{nr} (ns)	Φ_F	τ_F (ns) ^[e]	Φ_F	τ_F (ns)	τ_r (ns)	τ_{nr} (ns)	Φ_F
11	3.8	10.6	5.9	0.36	0.21 [38%] 1.34 [42%] 6.29 [20%]	0.08	5.1	13.4	8.2	0.38
12	3.9	8.9	7.0	0.44	0.25 [46%] 0.78 [48%] 4.63 [6%]	0.11	4.9	10.0	9.6	0.49
13	3.6	7.3	7.1	0.49	0.25 [44%] 0.74 [46%] 2.4 [10%]	0.11	4.1	8.5	7.9	0.48
14	3.5	7.3	6.7	0.48	0.3 [49%] 0.68 [43%] 2.69 [8%]	0.08	4.5	9.6	8.5	0.47
15	3.7	8.6	6.5	0.43	0.37 [31%] 0.81 [60%] 1.94 [9%]	0.06	4.4	9.6	8.1	0.46
16	3.9	10.0	6.4	0.39	0.26 [57%] 1.05 [19%] 7.72 [24%]	0.03	4.7	13.1	7.3	0.36
17	4	9.3	7.0	0.43	0.34 [45%] 1.79 [38%] 10.1 [17%]	0.13	5.3	12.6	9.1	0.42
18	3.7	8.8	6.4	0.42	0.25 [39%] 0.66 [52%] 2.15 [9%]	0.05	4.3	11.0	7.0	0.39
19	3.5	8.5	5.9	0.41	1.33 [57%] 0.47 [35%] 4.29 [7%]	0.12	4.2	8.8	8.1	0.48
20	3.6	8.6	6.2	0.42	0.41 [60%] 0.17 [36%] 1.95 [3%]	0.08	4.3	9.3	8.0	0.46
21	4	10.5	6.5	0.38	0.19 [42%] 0.91 [54%]	0.04	4.7	10.9	8.2	0.43

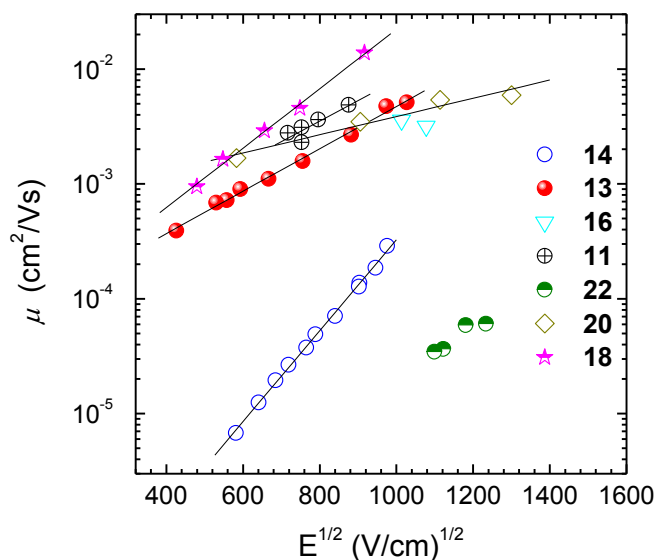
					7.64 [3%]					
22	3.9	8.5	7.2	0.46	0.17 [62%] 0.79 [36%] 2.49 [3%]	0.04	5.1	10.9	9.6	0.47

Norint išsiaiškinti, nespindulinės relaksacijos prigimtį (atskirti elektron-vibroninė sąveiką [134], [135] ir interkombinacinę konversiją) buvo atlikti τ_F bei Φ_F matavimai molekules patalpinus į standžią PS polimero matricą esant mažai koncentracijai (0.1 m.d. %), kuomet molekulių ir jų pakaitų judesiai yra gerokai apriboti, o nespindulinę rekombinaciją turėtų lemti tik interkombinacinė konversija. Šiuo atveju buvo pastebėti tik minimalūs τ_r , τ_{nr} ir Φ_F pokyčiai (trukmės sumažėjo 20-30%), lyginant su praskiestais tirpalais dėl pasikeitusios aplinkos. Panašiai kaip ir praskiestų tirpalų atveju, Φ_F pokyčius labiau lėmė τ_r kitimas, o fluorescencijos kvantinį našumą lėmė dominuojanti nespindulinė rekombinacija. Φ_F kito nuo 0.38 iki 0.49, τ_r – 8.5 -13.4 ns ruože o τ_{nr} – nuo 7 iki 9.6 ns. τ_r sulėtėjo dėl pasikeitusio molekulės dipolinio momento standžioje PS terpėje, o τ_{nr} pokyčius galėjo lemti arba išaugusi elektron-vibron foroninė sąveika arba paspartėjęs ISK. Tai, jog nespindulinės rekombinacijos sparta mažai kito deaktyvavus molekulių fragmentų judesius, aiškiai rodo, jog nespindulinė rekombinacija vyksta tik per interkombinacinę konversiją, kurios sparta šioje serijoje mažai tepriklauso nuo molekulės struktūros. ISK efektyviai vyksta nepriklausomai nuo to, kiek tripletinių lygmenų yra išsidėstę žemiau S_1 (ar T_1 , T_2 bei T_3 lygmenys **14** bei **20** junginiams, ar tik T_1 bei T_2 lygmenys likusiems triarilantraceno dariniams). Palyginus triarilantraceno darinio **15** ir identiško darinio, tik be 2-fenilo grupės [138] fluorescencijos kvantinius našumus, matome, jog Φ_F yra gerokai didesnis (0,76) dariniui be 2-fenilo grupės. Konjugacijos išplėtimas 2-fenilo pakaito įvedimo dėka sumažina tripletinių būsenų energijas ir taip paspartina nespindulinę rekombinaciją.

Triarilantraceno darinių **11-22** grynų sluoksnių fluorescencijos gesimo kinetikos yra neeksponentinės su sparčia pradine dalimi, nulemta sužadavimo relaksacijos ir nespindulinės rekombinacijos bei lėtesnė vėlesne dalimi, kurios gesimo trukmė palyginama su pavienių molekulių gesimo trukme. Junginių **11**,

16, 17 bei **19** gesimo trukmė buvo kiek lėtesnė dėl ne tokio efektyvaus molekulių pakavimosi. Kitiems dariniams nebuvo aiškesnės fluorescencijos gesimo trukmės ir struktūros koreliacijos, tačiau panašios struktūros molekulių fluorescencijos kinetikų forma ir Φ_F vertės buvo panašios.

Krūvininkų pernaša ir jonizacijos potencialas. Antraceno junginiai, **9** ir **10**-toje padėtyse nesimetriškai modifikuoti įvairiais arilų pakaitais, kristalizuojasi ir rodo labai žemą krūvininkų judrį. Papildomas molekulių struktūros modifikavimas 2-fenilo grupe gerokai pagerina plevėdarą, kuomet lietuose plonuose sluoksniuose molekulės suformuoja amorfinius sluoksnius, kuriuose skylių dreifo judris yra ypatingai aukštas ir siekia $10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ esant 0.8 MV/cm elektriniam laukui. Triarilantraceno darinių **11, 13, 16, 18, 20** ir **22** skylių dreifo judris (žr. 4.25 pav.) siekia $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ plačiame elektrinio lauko stiprio diapazone ($0,25-1,7 \text{ MV/cm}$). Junginių **14** bei **22** skylių dreifo judris buvo kiek žemesnis ir siekė $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Likusių triarilantraceno darinių judrio nebuvo įmanoma įvertinti dėl kristalizacijos. Skylių dreifo judris didėjo didėjant lauko stipriui dėl efektyvesnio krūvio šokavimo per potencialo fliktuacijas [103], o judrio didėjimo sparta didėjant lauko stipriui kito nesistemiškai. Tai rodo, jog potencialo fliktacijos šiuose triarilantraceno dariniuose yra įvairios. Įvertintos triarilantraceno skylių judrio vertės buvo didesnės, nei daugelio **9** bei **10** padėtyse modifikuotų darinių ($\sim 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$) [104], [106], [108] ir prilygo rekordinėms vertėms ($1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$) [9], [109], [110].



4.25 pav. Triarilanthraceno darinių **11, 13, 14, 16, 18, 20** ir **22** skylių judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio. Linijos yra Pulio-Frenkelio modelio aproksimacija.

Triarilanthraceno darinių **11-22** lietu plėvelių jonizacijos potencialai siekė 5.74-5.9 eV ir buvo kiek didesni, nei DPA darinių **7-10**.

4.15 lentelė Triarilanthraceno darinių **11-22** lietu sluoksnių skylių judrio vertės esant 1 MV/cm lauko stipriui (μ_h), jonizacijos potencialo vertės (I_p).

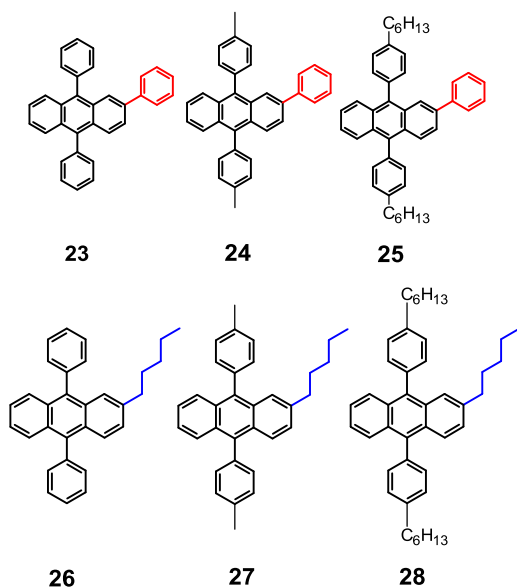
Jung.	μ_h (cm ² /(Vs))	I_p (eV)
11	$4.9 \cdot 10^{-3*}$	5.8
12	-**	5.9
13	$4.9 \cdot 10^{-3}$	5.89
14	$3.8 \cdot 10^{-3}$	5.79
15	-**	5.81
16	$3.3 \cdot 10^{-4}$	5.74
17	-**	5.84
18	$1.4 \cdot 10^{-2*}$	5.74
19	-**	5.76
20	$5 \cdot 10^{-3}$	5.75
21	-**	5.78
22	$6 \cdot 10^{-5*}$	5.63

Apibendrinus, papildomas 9,10-arilanthracenų struktūros modifikavimas 2-fenilanthraceno pakaitu pagerina plevėdaros savybes bei leidžia pasiekti ypatingai aukštą skylių dreifo judrį, sieiantį 10^{-2} cm²/(Vs) esant 1 MV/cm

elektriniam laukui. Tačiau, nežiūrint to, 2-fenilantraceno pakaito įvedimas gerokai pakeičia energijos lygmenų išsidėstymą, kuomet aukštesnieji tripletinių būsenų lygmenys (T_2 - T_4) tampa interkombinacinės konversijos centrais, dėl ko fluorescencijos kvantinis našumas gerokai sumažėja ir yra mažesnis už 0,5.

4.2.4. DPA optimizavimas konjuguotais ir nekonjuguotais pakaitais

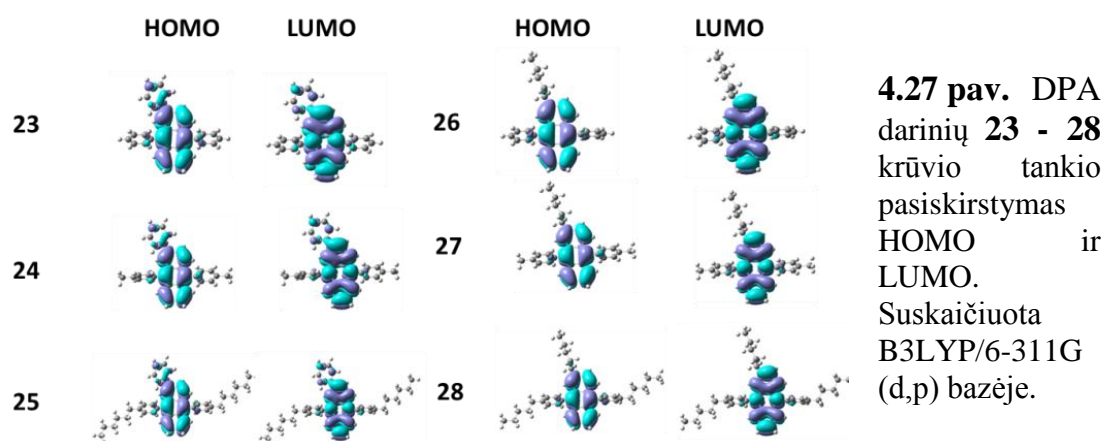
Apibendrinus 4.2.1 – 4.2.3 skyreliuose gautus rezultatus, rodančius, jog antraceno struktūros modifikavimas antroje padėtyje padeda pagerinti plevėdaros savybes, tačiau konjugacijos išplėtimas išilgai ilgosios bei trumposios antraceno ašies gerokai sumažina fluorescencijos kvantinį našumą, buvo susintetintos dvi serijos DPA darinių, antrojoje padėtyje modifikuotų konjuguotais 2-fenilo bei nekonjuguotais 2-pentilo pakaitais (siekiant įsitikinti, jog modifikavimas antrojoje padėtyje gerina plevėdarą, tačiau konjugacijos išplėtimas šia ašimi gali žymiai pabloginti fluorescencijos kvantinį našumą) bei nekonjuguotomis alifatinėmis grandinėėmis 9,10-fenilo pakaitų *para* padėtyse (kad pernelyg neišplėstų konjugacijos išilgai trumposios ašies).



4.26 pav. DPA junginiai, antroje padėtyje modifikuotos su konjuguotais (**23-25**) ir nekonjuguotais (**26-28**) pakaitais bei turinčios bendrus alkil-fenil pakaitus 9 bei 10-toje padėtyse.

Minėtų DPA junginių struktūros pavaizduotos 4.26 pav. Pirmojoje serijoje (DPA junginiai **23-25**) DPA struktūra buvo dekoruota bendru 2-fenilo pakaitu, o antrojoje serijoje – bendru 2-pentilo pakaitu (junginiai **26-28**). 9 bei 10 padėtyse esančių fenilo pakaitų *para* padėtyse buvo modifikuotos vienodai abiejų serijų junginiams: H (**23** ir **26**), metilu (**24** ir **27**) bei heksilu (**25** ir **28**). Šių DPA junginių sintezė bei tyrimų rezultatai detaliam aprašyti [S3] darbe.

DFT modeliavimas. DPA darinių **23 - 28** krūvio tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO bei optimizuota geometrinė struktūra yra pavaizduota 4.27 pav. Matome, jog pakaitai 9 bei 10-toje padėtyse yra kiek pasisukę (apie 80°) nuo statmenos padėties DPA atveju, o 2-fenilo grupė yra pasisukusi maždaug 55° kampu. Elektronų tankis HOMO ir LUMO yra simetriškai pasiskirtęs ties antraceno fragmentu ir atkartoja būdingąjį nepakeistam antracenui [87]. Maža dalis krūvio tankio yra išplitusi link pakaitų 9 bei 10-toje padėtyse, kuomet beveik visas 2-fenilo pakaitas yra konjuguotas. Beveik jokio konjugacijos išplitimo nenustatyta link 2-pentilo pakaito.



4.16 lentelėje nurodytos suskaičiuotos $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow S_2$ šuolių energijos bei osciliatorių stipriai bei $S_0 \rightarrow T_1 / T_2$ šuolių energijos neįskaitant tirpiklio aplinkos. Matome, jog didžiausius skirtumus lėmė pakaitas antrojoje padėtyje. Nemodifikuoto DPA $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio energija yra 3,14 eV, kuri sumažėja iki 3,115-3,124 eV junginiams **26-28** su 2-pentilo grupe bei iki 3,069-3,091 eV labiausiai konjuguotiems junginiams, modifikuotiems 2-fenilo grupe (**23-25**). Tokios pat tendencijos pastebėtos ir tripletinių būsenų energijoms. Šiuo atveju 2-pentilo grupe modifikuotų junginių T_1 ir T_2 energijos (neįskaičius tirpiklio poveikio) buvo beveik identiškios kaip ir DPA ($T_1/T_2 \rightarrow 0,995/2,05$ eV), kuomet konjugacijos išplėtimas išilgai trumposios ašies 2-fenilo pakaitu sumažino T_1/T_2 energijas iki 0,98/1,9605 eV. Nors šie singuletinių ir tripletinių energijų

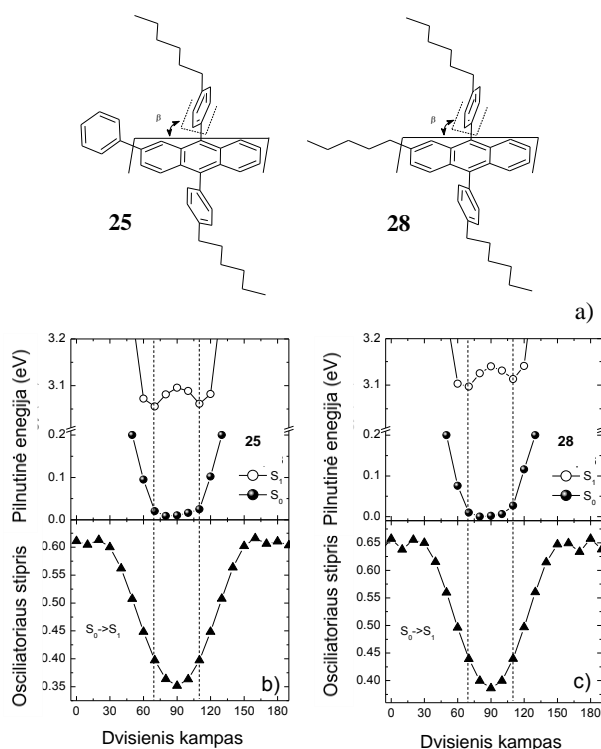
skirtumai nėra dideli, tačiau ir nedideli tripletinių būsenų energijų skirtumai gali lemti žymius ISK spartų bei Φ_F skirtumus. Didžiausi įvertinti $S_0 \rightarrow S_1$ šuolių osciliatorių stipriai buvo nepakeistam DPA (0,376) bei 2-pentilo grupė modifikuotiems DPA junginiams (0,361-0,388), kuomet 2-fenilo pakeistiems junginiams įvertinti osciliatorių stipriai buvo kiek mažesni (0,326-0,361). Konjugacijos išplėtimas išilgai ilgosios antraceno ašies modifikuojant 2-fenilo grupę didina $S_0 \rightarrow S_2$ šuolio osciliatoriaus stiprį, kuris DPA dariniuose **23-25** yra maždaug 35% didesnis. Išaugęs $S_0 \rightarrow S_2$ šuolio osciliatoriaus stipris lemia sumažėjusį $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio stiprį. $S_0 \rightarrow S_1$ osciliatoriaus stipris taip pat kiek išauga ilgėjant alifatinėms grandinėms 9 bei 10-fenilų pakaitų *para* padėtyse.

4.16 lentelė Suskaičiuotos DPA darinių **23-28** bei nmodifikuoto DPA $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow T_1/T_2$ šuolių energijos, $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow S_2$ šuolių osciliatoriaus stipriai (*f*).

Jung.	$S_0 \rightarrow S_1$ (eV)	$S_0 \rightarrow T_1/T_2$ (eV)	$f S_0 \rightarrow S_1$	$f S_0 \rightarrow S_2$
23	3.091	0.981/1.956	0.326	0.09
24	3.069	0.98/1.96	0.356	0.093
25	3.076	0.98/1.959	0.361	0.093
26	3.124	0.994/2.037	0.361	0.067
27	3.115	0.996/2.032	0.385	0.067
28	3.12	0.995/2.027	0.388	0.068
DPA	3.14	0.995/2.053	0.376	0.072

4.28 pav. pavaizduota DPA darinių **25** bei **28** pilnutinės energijos bei osciliatoriaus stiprio priklausomybė (b dalis) nuo dvisienio kampo β tarp antraceno kamieno bei 9, 10 – fenilo grupių, dydžio (a dalis). Kadangi, kaip buvo pastebėta 4.2.1. skyrelyje, 2-fenilo pakaito sukimasis mažai keičia pilnutinės energijos bei šuolių osciliatoriaus stiprius, tad šiuose skaičiavimuose į 2-fenilo grupę nebuvo atsižvelgta. Pilnutinės energijos optimizavimas parodė, jog pilnutinė energija S_0 turi platų minimumą ties β kampo vertėmis nuo 70° iki 110° , o S_1 – du kiek asimetriškus, maždaug 40 meV gylio minimumus ties 70° bei 110° . Šių energijos minimumų asimetriškumas paaiškinamas pakaitų

antrojoje padėtyje poveikiu. $S_0 \rightarrow S_1$ osciliatoriaus stipris buvo mažiausias ties $\beta = 90^\circ$ ir didėjo didėjant nuokrypiui nuo šio kampo.



4.28 pav. a) Dvisienis kampas β tarp antraceno kamieno bei pakaitų 9 ir 10 toje padėtyse. b) ir c) Suskaičiuotos pilnutinės energijos ir $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio priklausomybės nuo dvisienio kampo β DPA dariniams **25** ir **28**.

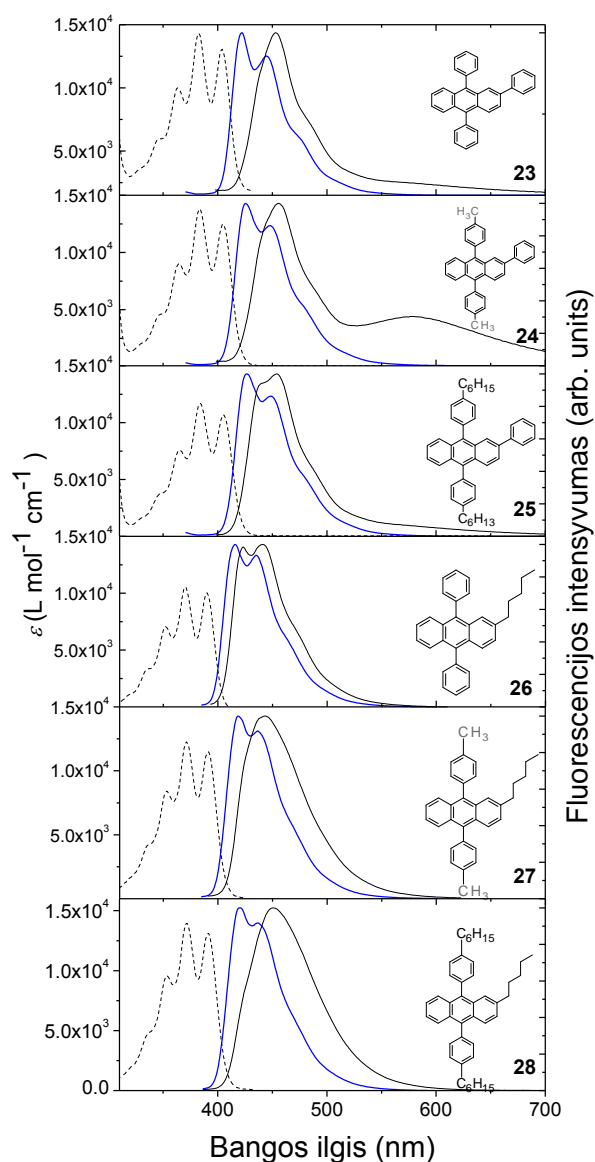
DSK analizė. 4.17 lentelėje parodyti DPA darinių **23-28** DSK analizės rezultatai, parodantys lydymosi bei stiklėjimo temperatūras. Matome, jog pakaito antrojoje antraceno padėtyje tipas (konjuguotas ar nekonjuguotas) daug labiau lemia lydymosi temperatūrą, nei alifatinių grandinėlių ilgis. Didesnės lydymosi temperatūros įvertintos 2-fenilo dariniams, kurios siekė 101- 209°C, tačiau lydymosi temperatūra nuosekliai mažėjo ilgėjant alifatinių grandinėlių ilgiui. 2-pentilo pakaitu modifikuotų darinių lydymosi temperatūros siekė 60-86°C ir taip pat sistemingai mažėjo ilgėjant alifatinių gradinėlių ilgiui. Šaldymo metu nebuvo pastebėta jokių kristalizacijos virsmų, o antrojo šildymo metu visi junginiai parodė stiklėjimo virsmus esant -24 - 71°C temperatūroms. Kaip ir lydymosi temperatūrų atveju, gerokai mažesnės stiklėjimo temperatūros buvo nustatytos 2-pentilo junginiams su ilgesnėmis alifatinėmis grandinėlėmis. DPA struktūros modifikavimas 2-fenilo pakaitu ar įvairaus ilgio alifatinėmis grandinėlėmis yra sėkminga strategija siekiant gauti amorfinius sluoksnius, tačiau reikia optimizuoti alifatinių grandinėlių ilgį ar geometrinę formą.

4.17 lentelė DPA darinių **23-28** šiluminės savybės: lydymosi (T_m) bei stiklėjimo (T_g) temperatūros.

Jung.	T_m (°C)	T_g (°C)
23	209	71
24	213	92
25	101	7
26	105	-1
27	63	-10
28	60	-24

Fluorescencijos ir sugerties spektrai. DPA darinių **23-28** praskiestų tirpalų bei grynų sluoksnių sugerties bei fluorescencijos spektrai pavaizduoti 4.29 pav, o detalūs parametrai nurodyti 4.18 lentelėje. Derėtų paminėti, jog DPA junginių **26-28** optiniai matavimai atlikti temperatūrose, didesnėse, nei stiklėjimo, tačiau tai beveik neturėjo jokios įtakos rezultatams. Sugerties spektruose matome išreikštą vibroninę struktūrą, būdingą standžiam antraceno kamienui, kuomet dominuoja pirmasis vibroninis pakartojimas. Vibroninė sugerties spektrų struktūra nedaug tepasikeitė labilų 2-fenilo pakaitą pakeitus 2-pentilo grupe. Žemiausios energijos DPA junginių **23-25** sugerties spektrų vibroniniai pakartojimai buvo stebėti ties 405 nm, kuomet junginiams **26-28** sugerties spektro kraštas pasislinko iki maždaug 391 nm dėl mažesnės π -konjuguotų elektronų sistemos dydžio. Moliniai sugerties koeficientai kito nuo maždaug 10000 iki 13000 L mol⁻¹cm⁻¹, tačiau neviršijo nustatyto nemodifikuotam DPA.

DPA junginių **23-28** praskiestų tirpalų fluorescencijos spektrai išsaugojo vibroninę struktūrą, tačiau dėl lankstaus molekulių karkaso vibroninė struktūra buvo gerokai silpniau išreikšta. Kaip ir sugerties spektrų atveju, labiau konjuguotų DPA darinių **23-25** emisijos spektrai buvo stebėti ties 422-426 nm, maždaug 5-6 nm nusislinkę į raudonąją pusę lyginant su mažiau konjuguotų DPA darinių **26-28** spektrais. Nežiūrint to, DPA struktūros modifikavimas nekonjuguotu 2-petilo pakaitu vistiek išplėtė konjugaciją, kadangi nepakeisto DPA nulinis vibroninis pakartojimas stebėtas ties 409 nm.



4.29 pav. DPA darinių **23-28** sugerties (taškuota juoda linija), praskiestų tirpalų (mėlyna stora vientisa linija) bei grynų sluoksnių (juoda plona vientisa linija) fluorescencijos spektrai.

DPA junginių **23-28** grynų sluoksniu fluorescencijos spektrai yra kiek pasislinkę į raudonąją pusę dėl išaugusių tarpmolekulinių sąveikų kietame būvyje. Fluorescencijos spektrai buvo stebėti ties 453-456 nm DPA junginiams **23-25** bei ties 441-450 nm junginiams **26-28**. DPA darinių **23-26** fluorescencijos spektruose stebima vibroninė struktūra, rodanti tankų molekulių pakavimąsi sluoksniuose, kuomet likusių DPA darinių **27-28** spektrai buvo beveik bestruktūriai, kas rodo chaotišką molekulių išsidėstymą šių DPA junginių plėvelėse. Kartu su išreikšta vibronine struktūra, DPA junginių **23-25** spektruose buvo stebėta ir mažiau intensyvi ilgabangė

fluorescencijos juosta, būdinga eksimerų būsenoms tarp tankiai susipakavusių molekulių. Eksimerinių būsenų egzistavimas dažniausiai mažina fluorescencijos kvantinį našumą, kaip ir buvo DPA junginių **23-25** atveju, kuomet Φ_F sumažėjo iki dešimties kartų, lyginant su junginiais **26-28** (žr. 4.19 lentelę).

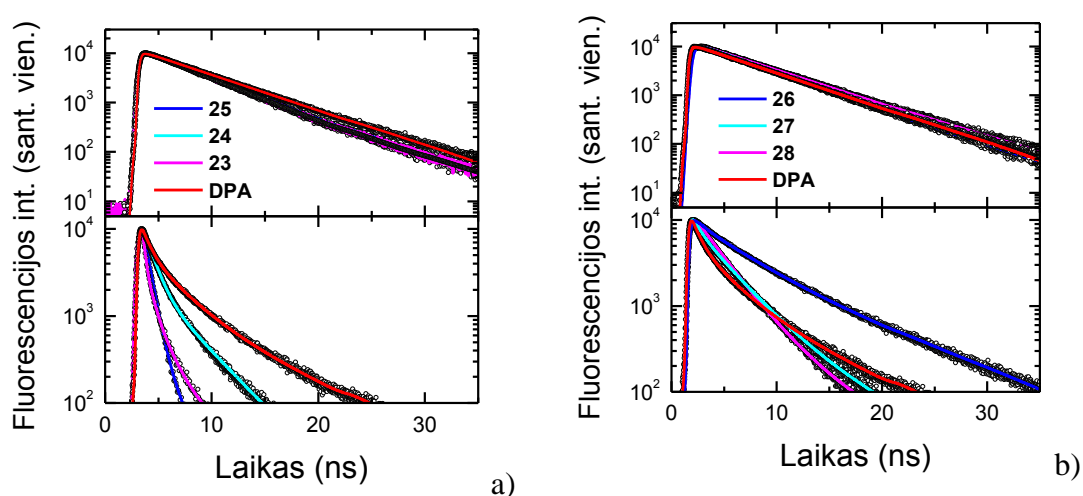
4.18 lentelė DPA darinių **23-28** sugerties ir fluorescencijos duomenys: sugerties spektro vibroninių pakartojimų smailių padėtys (λ_{sug}) bei moliniai sugerties koeficientai (ε) ties nuliniu vibronu, tirpalų fluorescencijos spektrų nulinio vibrono bei grynų sluoksnių smailių padėtys (λ_F).

Jung.	THF tirpalas		Sluoksnis	
	λ_{sug} (nm)	ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_F (nm)	λ_F (nm)
23	363, 383, 404	13000	422	453
24	365, 384, 405	12500	425	456
25	365, 384, 405	10700	426	454
26	352, 370, 390	10050	416	441
27	353, 371, 391	11500	419	444
28	353, 372, 391	13100	421	450
DPA	355, 374, 394	13430	410	441

DPA darinių **23-28** praskiestų tirpalų fluorescencijos kvantiniai našumai nurodyti 4.19 lentelėje. Matome, jog Φ_F gerokai skiriasi 2-fenilo bei 2-pentilo pakaitais modifikuotiems DPA junginiams. Pirmuoju atveju Φ_F siekė 0,45-0,49 (junginiai **23-25**), o antruoju atveju – 0,68-0,71 (junginiai **26-28**). Abejais atvejais nustatytas našumas buvo gerokai mažesnis, nei nepakeistam DPA (0,94) dėl pasikeitusių spindulinių ir nespindulinių procesų spartų, kurių kitimai bus aptarti žemiau.

Grynų sluoksnių atveju, fluorescencijos kvantinis našumas buvo mažesnis, nei praskiestų sluoksnių atveju ir siekė 0,03 – 0,06 DPA dariniams **23-25** bei 0,27-0,42 dariniams **26-28**. Glaudus molekulių pakavimasis sluoksniuose leidžia sužadanimui migruoti ir, pasiekus nespindulinės rekombinacijos centrus, rekombinuoti nespinduliniu būdu, kas ir lemia

sumažėjusį fluorescencijos kvantinį našumą. Skirtintas molekulių pakavimasis lemia skirtingą Φ_F gesinimo efektyvumą. Kaip matome, 2-pentilo grupe modifikuotiems DPA dariniams našumas sumažėjo tik maždaug dvigubai, kuomet 2-fenilo pakaitu modifikuotiems dariniams – net daugiau nei 10 kartų. Tai rodo, jog 2-pentilo pakaitas daug efektyviau sumažina molekulių agregaciją, kas buvo patvirtina ir sluoksnių fluorescencijos spektrų matavimais, kuomet **23-25** darinių spektruose, esant glaudžiam molekulių pakavimuisi, buvo stebėtos ilgabangės eksimerų juostos.



4.30 pav DPA darinių fluorescencijos gesimo kinetikos. a) **23-25** darinių praskiestų THF tirpalų (viršuje) ir grynų plėvelių (apačioje). b) **26-28** darinių praskiestų THF tirpalų (viršuje) ir grynų plėvelių (apačioje). Spalvotos kreivės yra eksponentinės aproksimacijos

Sužadavimo relaksacija. DPA darinių **23-28** praskiestų tirpalų bei grynų sluoksnių fluorescencijos gesimo kinetikos parodytos 4.30 pav., o detalūs parametrai nurodyti 4.19 lentelėje. DPA darinių **23-28** praskiestų tirpalų fluorescencijos gesimo kinetikos buvo vienaeksponentės, kuomet fluorescencijos gyvavimo trukmė siekė 5,0-6,2 ns, gana panašiai į nepakeisto DPA τ_F (6,0 ns). Priešingai, grynų plėvelių fluorescencijos gesimo kinetikos buvo neeksponentės, nors nuokrypis nuo eksponentinio gesimo priklausė nuo molekulių struktūros. DPA darinių **23-25** kinetikos buvo labiausiai neeksponentinės dėl glaudaus molekulių pakavimosi, kuomet sužadavimas

galėjo sparčiai migruoti link nespindulinių rekombinacijos centrų, kas jau buvo patvirtinta sluoksnių fluorescencijos bei Φ_F matavimais. DPA darinių **26-28** plėvelių, išsiskiriančių ne tokiu glaudžiu molekulių pakavimusi, sužadintų būsenų gesimo kinetikos buvo labiau eksponentinės dėl ne tokios efektyvios sužadavimo migracijos. Ypač išsiskiria DPA darinys **28**, kurio gryno sluoksnio kinetika buvo tik nežymiai spartesnė, nei praskiestame tirpale, dėl labai neefektyvaus molekulių su ilgomis 2-pentilo bei heksilo alifatinėmis grandinėėmis pakavimosi.

4.19 lentelė DPA darinių **23-28** laikinės charakteristikos: fluorescencijos gesimo trukmė (τ_F), spindulinė (τ_r) bei nespindulinė gesimo trukmės (τ_{nr}) bei fluorescencijos kvantinis našumas (Φ_F).

Jung.	THF tirpalas				Sluoksnis		0.1% w.t. PS sluoksnis			
	τ_F (ns)	τ_r (ns)	τ_{nr} (ns)	Φ_F	τ_F (ns)	Φ_F	τ_F (ns)	τ_r (ns)	τ_{nr} (ns)	Φ_F
23	5.2	11.6	9.5	0.45	0.45 [70%]	0.06	8	14.5	17.8	0.55
					0.95 [26%]					
24	5.1	10.6	9.7	0.48	0.24 [57%]	0.03	6.45	10.9	15.3	0.59
					1.07 [30%]					
25	5	10.2	9.8	0.49	0.83 [55%]	0.06	6.96	10.7	19.9	0.65
					3.41 [45%]					
26	6.2	9.1	19.4	0.68	1.03 [13%]	0.27	9.69	11	80.8	0.88
					2.98 [82%]					
27	5.8	8.5	18	0.68	0.66 [9%]	0.3	8.75	11.1	41.7	0.79
					3.05 [76%]					
28	5.6	7.9	19.3	0.71	8.55 [15%]	0.43	8.36	10	51.3	0.84
					1.15 [7%]					
DPA	6	6.4	100	0.94	0.64 [17%]	0.26	8.1	8.3	405	0.98
					2.66 [44%]					
					7.62 [39%]					

Siekiant nustatyti dominuojantį nespindulinės rekombinacijos praskiestuose tirpaluose mechanizmą, remiantis 4.4.1 lygtimi, buvo įvertintos spindulinių ir nespindulinių procesų spartos (žr. 4.19 lentelę).

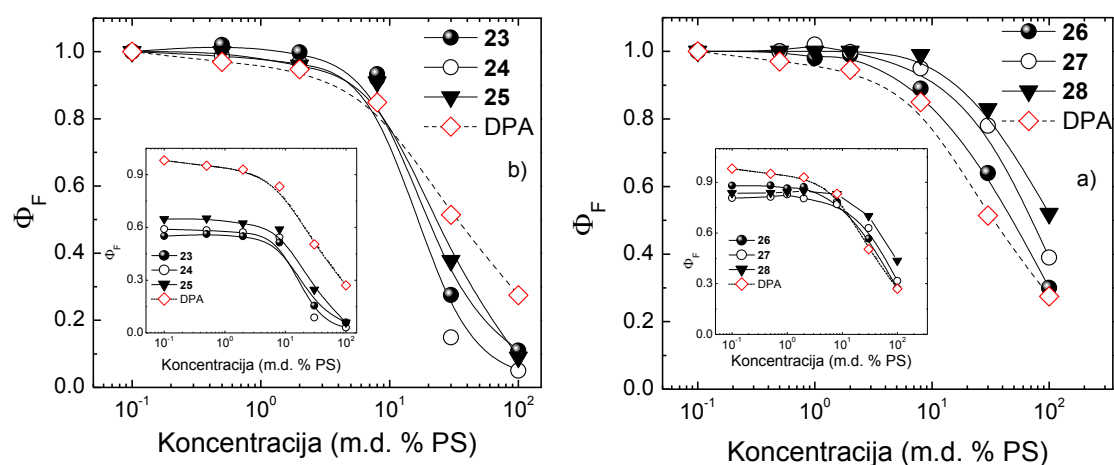
Nežiūrint to, kad DPA darinių **23-25** ir **26-28** fluorescencijos gesimo trukmės mažai tesiskyrė, įvertintos spindulinės ir nespindulinės rekombinacijos trukmės gana žymiai skyrėsi. Spindulinės rekombinacijos trukmė siekė 10,2-11,6 ns dariniams **23-25** bei 7,9-9,1 ns junginiams **26-28**. Šiuos, maždaug 30 % skirtumus, lėmė tai, jog 2-fenilo pakaito įvedimas padidino DPA darinių **23-25** $S_0 \rightarrow S_2$ šuolio osciliatoriaus stiprį bei maždaug tiek pat (apie 35%) sumažino $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio. Daug didesni skirtumai įvertinti nespindulinės rekombinacijos spartai. Nespinduliniai vyksmai dominuoja vykstant **23-25** darinių sužadintų būsenų relaksacijai. Maždaug dvigubai lėtesnė nespindulinės relaksacijos trukmė įvertinta dariniams **26-28**, kas ir lėmė žymiai didesnę fluorescencijos kvantinį našumą. DPA kamieno dekoravimas 2-fenilo pakaitu galėjo sustiprinti elektron-vibroninę sąveiką [134], [135] arba modifikuoti singuletinių bei tripletinių būsenų energijas ir paspartinti interkombinacinę konversiją. Siekiant atskirti šiuos du vyksmus, spindulinės bei nespindulinės rekombinacijos spartos buvo įvertintos patalpinus molekules į standžią polistireno matricą esat nedidelei jų koncentracijai (žr. 4.19 lentelę).

Nemodifikuoto DPA nespindulinės relaksacijos trukmė polimero matricoje sulėtėjo net 4 kartus, o fluorescencijos našumas išaugo iki 0,98. Kadangi, kaip jau žinome, interkombinacinė konversija, efektyviai pasireiškianti įvairiuose antraceno dariniuose, DPA yra labai neefektyvi, tai tikėtina, kad minėtas fluorescencijos efektyvumo išaugimas yra nulemtas deaktyvuotų fenilo pakaitų vibracinių judesių, taigi ir susilpnintos elektron-vibroninės sąveikos. Tačiau minėta elektronu ir vibronų sąveika DPA yra labai silpna ir beveik neturi jokios įtakos ir neapribojus fenilo pakaitų judesių. DPA darinių **23-25** nespindulinės rekombinacijos trukmė tik maždaug dvigubai sulėtėjo polimero matricoje, o fluorescencijos kvantinis našumas vis tiek išliko mažiausias (iki 0,65). Tokio elgesio negalima paaiškinti vien tik efektyvia elektron-vibronine sąveika, kuri PS matricoje yra žymiai susilpninta, tad tai

rodo, jog 2-fenilo pakaitu dekoruotuose DPA dariniuose **23-25** dominuojantis nespindulinės rekombinacijos kanalas yra interkombinacinė konversija, kurios spartą žymiai padidino DPA struktūros modifikavimas 2-fenilo grupe, žymiai pakeitęs energijos lygmenų išsidėstymą. DPA darinių **26-28** su 2-pentilo grupe laikinės charakteristikos polimero terpėje buvo panašios į DPA. Šiuo atveju nespindulinių procesų sparta sulėtėjo du-keturis kartus, kuomet spindulinių procesų spartos, kaip ir junginių **23-25**, sulėtėjo nežymiai. Sulėtėjusi nespindulinė rekombinacija lėmė maždaug 20% išaugusį fluorescencijos kvantinį našumą. Panašiai kaip ir DPA atveju, polimero matricoje nespindulinės relaksacijos trukmė sumažėjo deaktyvavus pakaitų 9 bei 10-toje padėtyse vibracinius judėjimus, o interkombinacinės konversijos sparta, kaip ir praskiestuose tirpaluose, išliko labai maža. Nekonjuguotų pakaitų įvedimas mažai pakeičia energijos lygmenų išsidėstymą ir nepadidina IKK spartos. DPA darinių **26-28** Φ_F polimero terpėje yra kiek mažesnis (apie 10%), tačiau įvesti pakaitai yra labai naudingi mažinant fluorescencijos koncentracinį gesinimą, bei gerinant darinių plėvėdaros savybes.

Fluorescencijos koncentracinis gesinimas. Fluorescencijos kvantinio našumo koncentracinio gesinimo sparta DPA dariniuose **23-28** yra parodyta 4.31 pav. Fluorescencijos koncentracinio gesinimo tyrimai parodo, kokią didžiausią spinduolio koncentraciją galima panaudoti „svečio“ sluoksnyje kol neprasidėjo žalingas koncentracinis gesinimas, mažinantis spinduolio fluorescencijos našumą. Siekiama padaryti, jog gesinimas prasidėtų esant kuo didesnei spinduolio koncentracijai. Esant mažai medžiagos koncentracijai polimere, sluoksnio fluorescencijos savybės sutampa su pavienių molekulių savybėmis. Didėjant medžiagos koncentracijai, molekulės pradeda saveikauti ir sužadinimas gali migruoti link nespindulinės rekombinacijos centrų ir mažinti Φ_F . Fluorescencijos koncentracinio gesinimo tyrimai leidžia įvertinti molekulių struktūros įtaką pakavimosi efektyvumui bei nustatyti optimalią medžiagos koncentraciją emisiniame sluoksnyje. Beveik jokio koncentracinio gesinimo nepastebėta visiems junginiams **23-28** molekulių koncentracijai neviršijus 8

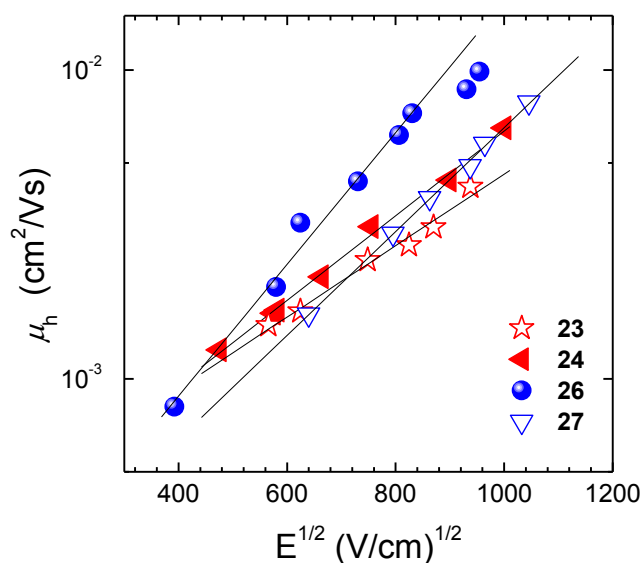
m.d. %. DPA junginių **23-25** (su 2-fenilo pakaitu) koncentracinio gesinimo sparta buvo panaši ir buvo didesnė, nei nemodifikuotų DPA. Svarbus rezultatas yra tai, kad DPA struktūrą dekoravus 2-pentilo pakaitu (junginiai **26-28**), fluorescencijos koncentracinis gesinimas gerokai sumažėja (lyginant su DPA, ir junginiais **23-25**). Net ir junginio **26**, teturinčio 2-pentilo pakaitą, fluorescencijos koncentracinio gesinimo sparta buvo lėtesnė, nei nepakeisto DPA (bei junginių **23-25**). Įvedus papildomas alifatinės grandinės, gesinimo sparta buvo dar mažesnė. Šiuo atveju gesinimas buvo mažesnis junginiams su ilgesnėmis grandinėmis dėl padidėjusių tarpmolekulinių atstumų bei sumažėjusios sužadavimo migracijos spartos. DPA junginio **28** su heksilo alifatinėmis grandinėmis Φ_F nemažėjo iki pat 10 m.d. % koncentracijos, kuomet DPA našumas siekė apie 0,83. Šie rezultatai parodo didelę 2-pentilo pakaito įtaką mažinant koncentracinį fluorescencijos gesinimą bei didinant šviestukų išorinio kvantinio našumo vertes.



4.31 pav. DPA darinių **23-25** (a) bei **26-28** (b) normuoto fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo medžiagos koncentracijos PS matricioje. Įklijoje pavaizduota absoliutinės Φ_F vertės.

Krūvininkų pernaša ir jonizacijos potencialas. DPA darinių **23, 24, 26** ir **27** skylių judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio lietose plėvelėse parodyta 4.32 pav., o krūvio pernašos parametrai nurodyti 4.20 lentelėje. Nemodifikuotas DPA efektyviai kristalizuojasi ir jo μ_h yra labai mažas. DPA struktūrą modifikavus 2-fenilo ar 2-pentilo pakaitu bei alifatinėmis

grandinėlemis 9,10-fenilų *para* padėtyse DPA būdinga kristalizacija buvo sėkmingai panaikinta, kas leido pasiekti ypatingai aukštą skylių dreifo judrį, siekiantį $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ (esant 1 MV/cm laukui). Šios rekordinės skylių judrio vertės yra palyginamos su antraceno darinių, modifikuotų donorinėmis arilamino grupėmis, judrio vertėmis [109]. Tačiau yra būtina optimizuoti alifatinių grandinelių ilgį, kadangi pernelyg ilgų alifatinių grandinelių įvedimas ne tik žymiai sumažino stiklėjimo temperatūrą ($T_g = -24^\circ\text{C}$ junginiui **28**), tačiau ir žymiai sumažino skylių dreifo judrį. Nedidelės metilo grupės įvedimas padidino skylių judrį (**26** junginiui) žymiai nepakeičiant plevėdaros savybių (ypač **23-24** junginiams), tačiau modifikavimas heksilo grupe sluoksnius pavertė plastiškais ir nepritaikomus praktikoje. Kaip ir jau pristatytų antraceno junginių **1-22** atveju, skylių dreifo judris didėjo augant elektrinio lauko stipriui dėl struktūrinės ir energetinės netvarkos sluoksniuose [103].



4.32 pav. DPA darinių **23, 24, 26** ir **27** skylių judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio. Linijos yra Pulo-Frenkelio modelio aproksimacija.

DPA darinių **23-28** jonizacijos potencialai siekė $5,74 - 5,9 \text{ eV}$. Šios nustatytos vertės buvo panašios į kitų 2,9 bei 10-toje padėtyse modifikuotų antraceno darinių ir buvo kiek didesnės, nei tik 9 bei 10-toje pozicijose pakeistų antraceno darinių. Antraceno struktūros modifikavimas antrojoje padėtyje, ir konjuguotais ir nekonjuguotais pakaitais, nežymiai sumažina jonizacijos potencialą.

4.20 lentelė DPA darinių **23-28** lietu sluoksnių skylių judrio vertės esant 1 MV/cm lauko stipriui (μ_h), jonizacijos potencialo vertės (I_p).

Jung.	μ_h (cm ² /(Vs))	I_p (eV)
23	$4.6 \cdot 10^{-3}$	5.82
24	$6.5 \cdot 10^{-3}$	5.74
25	-	5.77
26	$9.9 \cdot 10^{-3}$	5.9
27	$6.5 \cdot 10^{-3}$	5.83
28	-	5.81

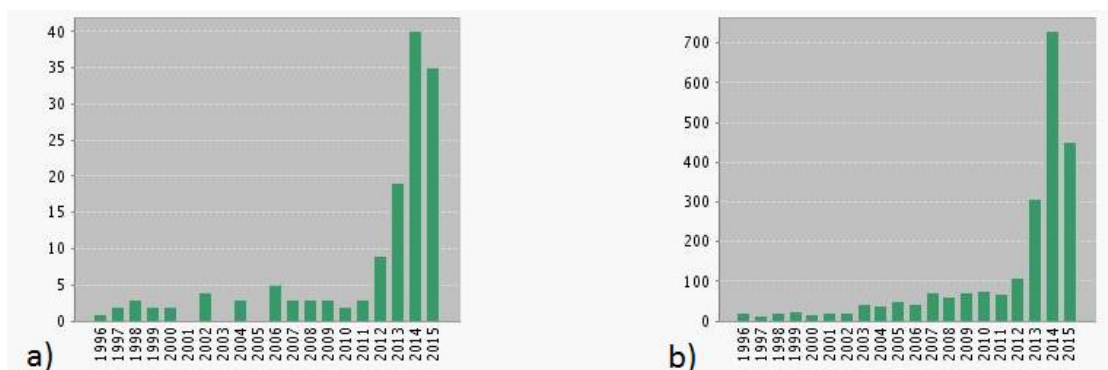
Pentilo pakaito įvedimas į antrąją antraceno molekulės padėtį žymiai pagerino klasikinio antraceno darinio – 9,10-difenilantraceno – plevėdaros, koncentracinio gesinimo savybes, išsaugant aukštą fluorescencijos kvantinį našumą (iki 0,9). Tolesnis 2-pentilo pakaitu modifikuotos DPA struktūros tobulinimas alkilinėmis grandinėėmis leido subtiliai valdyti molekulių pakavimąsi, kuomet įvedus tinkamo ilgio alifatines grandinėles skylių dreifo judris viršijo 1×10^{-2} cm²/(Vs).

4.2 skyriaus išvados

- Antraceno struktūros modifikavimas 2-fenilo pakaitu leidžia valdyti HOMO lygmens energiją plačiame diapazone nuo 5,74 eV iki 4,9 eV, pagerina plevėdarą ir leidžia pasiekti aukštą skylių dreifo jaudrį (iki $5,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$). Nežiūrint to, konjugacijos išplėtimas išilgai ilgosios ašies žymiai sumažina fluorescencijos kvantinį našumą (iki $\sim 0,4$).
- Nesimetrinis antraceno struktūros modifikavimas nedideliais arilais 9 bei 10 padėtyse leidžia pagerinti fluorescencijos kvantinį našumą (iki 0,7). Tačiau modifikavimas vien tik arilų pakaitais antraceno 9 bei 10-tojoje padėtyse neužtikrina sluoksnių amorfiskumo bei aukšto skylių jaudrio.
- Antraceno struktūros modifikavimas įvairių arilų pakaitais 2, 9 bei 10-toje padėtyse pagerina plevėdarą bei leidžia pasiekti ypatingai aukštą skylių dreifo jaudrį (virš $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$), tačiau žymiai padidina interkombinacinės konversijos spartą bei sumažina fluorescencijos kvantinį našumą (iki 0,5).
- Antraceno struktūros modifikavimas nekonjuguotu pakaitu antrojoje padėtyje bei alkilinėmis grandinėmis dekoruotais fenilo pakaitais 9 bei 10-toje padėtyse leidžia sumažinti interkombinacinę konversiją, suderinti aukštą fluorescencijos kvantinį našumą (iki 0,9), puikias plevėdaros savybes ir mažą koncentracinį gesinimą, o nedideli alkilo pakaitai leidžia optimizuoti krūvio pernašos savybes, pasiekiant ypatingai aukštą skylių dreifo jaudrį (virš $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$).

5. ŠILUMA AKTYVUOTOS UŽDELSTOSIOS FLUORESCENCIJOS SPINDUOLIAI OLED TECHNOLOGIJOMS

Didžiulės šiluma aktyvuotų uždelstosios fluorescencijos spinduolių perspektyvos lemia ypatingai intensyvius TADF molekulių fotofizikinių savybių bei jų pagrindu kuriamų OLED tyrimus. Per pastaruosius keletą metų (maždaug nuo 2012 m.) publikacijų TADF tematika bei straipsnių citavimų skaičius išaugo daugiau nei 10 kartų (žr. 5.1 pav.). Tai lėmė daugybės molekulių su įvairiomis donor-akceptorinėmis grupėmis, išsiskiriančių gana skirtingomis savybėmis sintezės proveržį, tačiau iki šiol tebevyksta optimalios TADF molekulės struktūros paieškos. Buvo išbandyta gausybė įvairių donorinių bei akceptorinių pakaitų derinių, jungiant įvairiose padėtyse, kuomet buvo pastebėta, jog net minimalūs molekulės struktūros pokyčiai lemia didelius TADF savybių pokyčius.



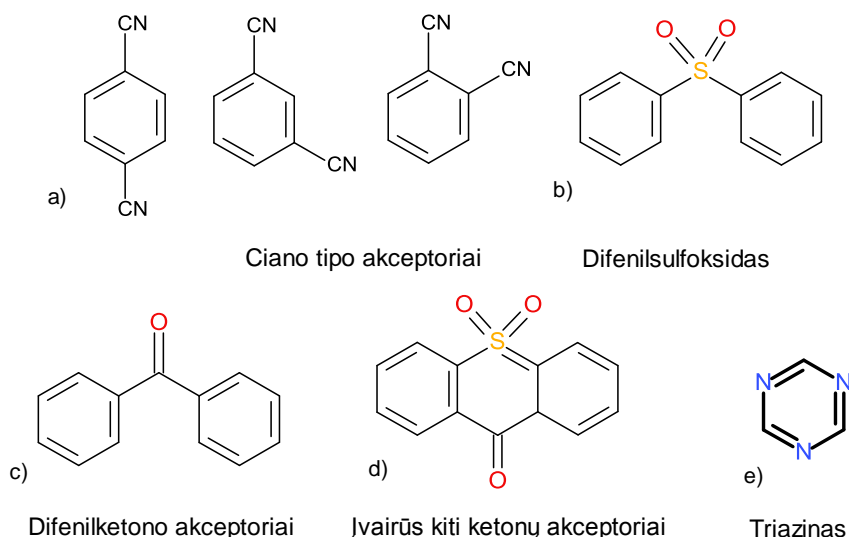
5.1 pav. Publikacijų TADF tematika dinamika. x ašyje parodyti metai, o y ašyje – straipsnių skaičius (a) bei citavimų skaičius (b). Thomson Reuters informacija.

Vienas iš galimų akceptorinių pakaitų, dažnai naudojamas TADF molekulėse kartu su skirtingomis donorinėmis grupėmis, yra triazinas, kurio panaudojimo TADF molekulėse bei jų OLED tyrimų rezultatus pateiksime šiame skyriuje.

5.1. Azoto heterociklų junginiai šiluma atktyvuotai uždelstajai fluorescencijai

Nedidelis energijų tarpas tarp S_1 ir T_1 būsenų pasiekiamas molekulėse su donoriniais ir akceptoriniais pakaitais, kuomet banginės funkcijos HOMO ir LUMO mažai persikloja (žr. 2.2 skyrelį). Tokios TADF molekulės konstruojamos jungiant konjuguotas donorines bei akceptorines grupes per tiltelį, kuris gali būti šakotas nepolinis pakaitas ar tiesiog pasukant abu polinius pakaitus vienas kito atžvilgiu (spiro struktūra). Vienas dažniausiai naudojamų donorinių pakaitų yra karbazolas, taip pat dažnai naudojami kiti azoto junginiai, kaip difenilaminas, fenoksiazinas ir įvairūs jų dariniai dėl stiprių elektron-donorinių savybių, stabilių ir didelės energijos tripletinių lygmenų. Akceptorinėmis savybėmis pasižymintys pakaitai TADF sistemose išsiskiria kiek didesne įvairove, kuriuos dabar ir trumpai aptarsime.

5.2 pav. parodyta keletas akceptorinių savybių turinčių pakaitų, naudojamų TADF molekulėse. Dažniausiai šie pakaitai yra modifikuoti azoto, sieros arba deguonies atomais. Azoto atomais modifikuotos yra ciano bei triazino grupės, o sieros ir deguonies – įvairūs sulfoksidai bei ketonai.

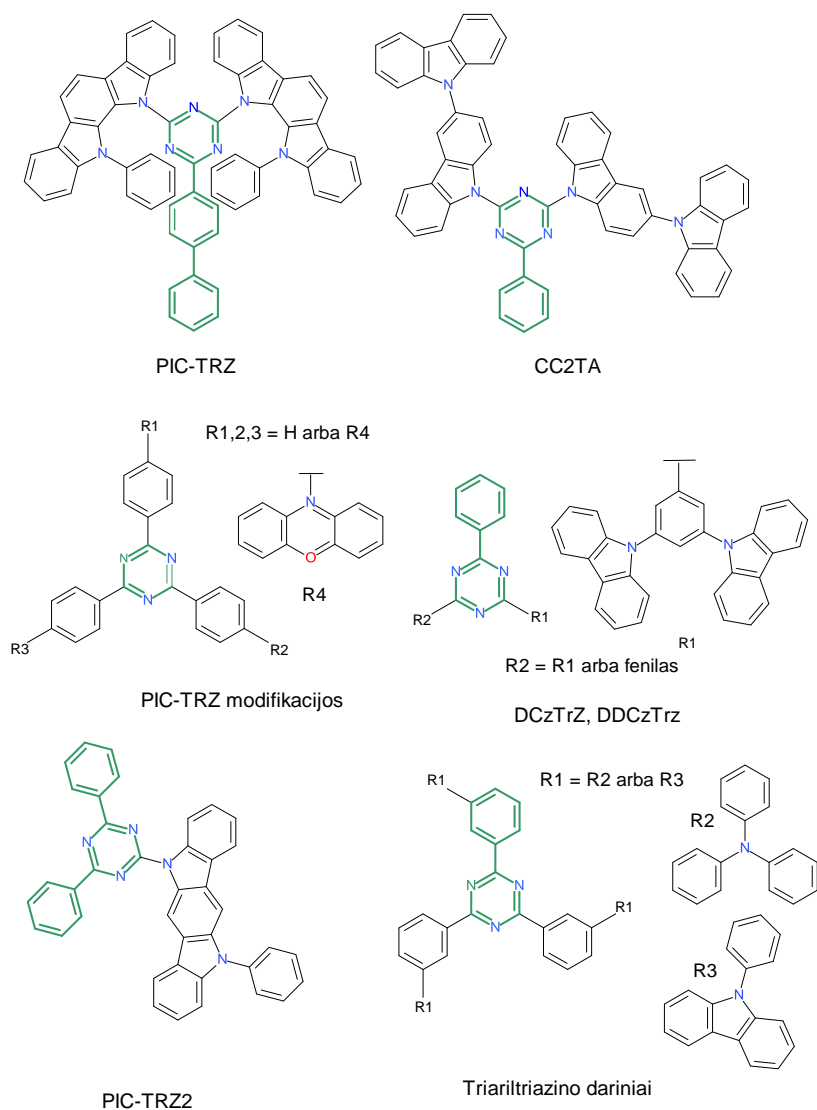


5.2 pav. Įvairūs TADF molekulėse naudojami akseptoriai.

Vieni iš dažniausiai naudojamų akseptorių yra ciano grupės. 5.2 pav. a dalyje parodyti trys galimi akseptoriai su ciano grupėmis. Tokios TADF molekulės kamieną sudaro benzeno žiedas, turintis šešias pozicijas, kurias galima dekoruoti akseptorinėmis bei donorinėmis grupėmis. Adachi ir kiti [64] parodė, jog naudojant dvi akseptorines (ciano) bei keičiant donorinių (karbazolo) pakaitų skaičių, dėl išsisukusios molekulių geometrijos, galima sukurti labai efektyvią TADF molekulių šeimą, kuomet fluorescencijos bangos ilgis kistų nuo 473 nm iki 577 nm, o šviestukų IKN siektų beveik maksimalias vertes: atitinkamai 19,3% žaliajam šviestukui bei 8% mėlynam OLED.

Kita strategija kuriant akseptorinius pakaitus yra naudoti deguonies ir/arba sieros atomus. Vienas iš tokių pakaitų yra difenilsulfoksidas (žr. 5.2 pav. b dalį), išsiskiriantis stipriomis akseptorinėmis savybėmis bei išsisukusia geometrija, dėl to tinkamas TADF molekulėms. Įvedus įvairius difenilamino ar karbazolo donorinius pakaitus į difenilsulfoksido fenilo grupių *para* padėtis, gaunamos efektyvios mėlynai fluorescuojančios TADF molekulės, iš kurių pagaminti OLED išsiskyrė iki 10% siekiančiais IKN [139]. Pakeitus karbazolo donorinę grupę įvairiais fenoksiazino fragmentais, dėl labiau išsisukusių donorinių pakaitų ir pagerėjusio krūvio tankio HOMO ir LUMO atskyrimo, mėlynų TADF šviestukų našumas išaugo iki 19,5% [69]. Fenilo grupes jungiant vien tik išsisukusiu ketono jungtuku (žr. c), realizuojant efektyvų krūvio tankio atskyrimą, taip pat gaunami efektyvūs akseptoriai, kurios jungiant su karbazolo bei fenoksiazino donorinėmis grupėmis gaunami efektyvūs TADF spinduoliai. Adachi ir kiti, naudodami šią strategiją [63], sukūrė seriją našių mėlynųjų - žaliųjų TADF spinduolių, kurių OLED našumai siekė iki 14,3%. Kitas kelias siekiant sukurti efektyvų akseptorių yra kartu panaudoti stiprias sulfoksido bei ketono grupių akseptorines savybes viename fragmente (žr. 5.2 pav. d dalį). Sujungus tokį fenoksiantono akseptorinį pakaitą su donoriniais dimetilamino ar fenilkarbazolo pakaitais [140], gaunamas efektyvus žalsvas TADF spinduolis, iš kurio pagaminti OLED išsiskiria ypatingai aukštu IKN, siekiančiu 21,5%.

Azoto heterociklai yra viena didžiausių akceptorinių pakaitų šeima, kurią sudaro įvairūs triazino (žr. 5.2 pav. e dalį), triazolo [141], heptazino [62] bei diazatrifenilo [142] dariniai. Plačiau aptarsime triazino akceptorinių pakaitų panaudojimo TADF molekulėse rezultatus. Triazino molekulė, turinti tris elektroneigiamus azoto atomus, dar turi tris laisvas jungtis, į kurias gali būti įvedami įvairūs donoriniai ir/ar papildomi akceptoriniai pakaitai. Akceptorinis triazino pakaitas dažnai būna dekoruojamas fenilo, bifenilo ar difenilo pakaitais, siekiant padidinti sterinę sąveiką tarp molekulių bei sumažinti koncentracinį fluorescencijos gesinimą bei dar sustiprinti akceptorines pakaito savybes. Keletas TADF molekulių su triazino akceptoriniais pakaitais parodyta 5.3 pav.



5.3 pav. Azoto heterociklo TADF molekulių su triazino akceptorinėmis grupėmis pavyzdžiai.

Triazino ir indolokarbazolo darinys PIC-TRZ buvo pirmasis efektyvus TADF spinduolis, pademonstruotas 2011 metais [143]. Efektyvus banginių funkcijų HOMO bei LUMO atskyrimas dėl išsisukusių pakaitų lėmė nedidelį ΔE_{ST} , siekiantį 110 meV, o šviestuko IKN siekė 5,3%, maždaug dvigubai daugiau, nei teoriškai įmanoma nesant TADF. PIC-TRZ junginys gali būti panaudojamas ne tik spinduoliams kurti, bet ir pritaikomas kaip efektyvi medžiaga „šeimininkė“ žaliems fosforescenciniams Ir(ppy)₃ spinduoliams [144]. Kiek modifikavus PIC-TRZ struktūrą, naudojant tuos pačius triazino ir indolokarbazolo pakaitus [145], galima sumažinti ΔE_{ST} nuo 110 meV iki 60 meV, padidinti fluorescencijos kvantinį našumą bei OLED IKN (iki 11,7%). Pakeitus donoro indolokarbazolo struktūrą (indolo grupę jungiant 1,2 padėtyse vietoje 2,3), įmanoma dar labiau sumažinti ΔE_{ST} iki pat 20 meV [14], o iš tokio spinduolio (PIC-TRZ2) padaryto šviestuko našumas siekia 14%.

Derinant feniltriazino bei bikarbazolo pakaitus taip pat galima sukurti efektyvų TADF spinduolį. TADF junginio CC2TA (žr. 5.3. pav.) [146], išsiskiriančio efektyviu krūvio tankio HOMO ir LUMO atskyrimu, ΔE_{ST} siekia 60 meV, o fluorescencijos kvantinis našumas – 45%. Puikios CC2TA fluorescencijos savybės leido pasiekti 11% OLED IKN. CC2TA kampinės poliarizacijos tyrimai parodė, jog net 92% CC2TA molekulių yra horizontaliai orientuotos, kas lemia ypatingai aukštą šviesos ištrūkų efektyvumą (virs 30%) [71]. Vienas iš nedaugelio donorinių fragmentų, turinčių ne tik azoto, bet ir deguonies atomą, yra fenoksiazinas. Keletą fenoksiazino pakaitų (nuo 1 iki 3) prijungus prie trifeniltriazino donorinės grupės, gaunami efektyvūs PRZ-TRZ šeimos žalieji – mėlynieji TADF spinduoliai (žr. 5.2 pav.) [147]. Išsisukusi PIC-TRZ junginių erdvinė struktūra užtikrina prastą molekulių pakavimąsi, nedidelį ΔE_{ST} (54 - 70 meV) bei aukštą Φ_F (iki 64%). Realizavus šiuos PIC-TRZ junginius OLED prietaisuose, buvo gautas 13,3% išorinis kvantinis našumas. Prie tokio paties trifeniltriazino akceptorinio pakaito prijungus fenilkarbazolo arba trifenilamino pakaitus, gaunami melsvai žalsvi TADF spinduoliai, pasižymintis kiek didesniu ΔE_{ST} (iki 180 meV) [148]. Vieni

efektyviausių triazino TADF spinduoliai yra DcTrz bei DDcTrz [68]. Juos sudaro feniltriazino akceptorinis pakaitas bei dikarbazolfenilo donoriniai fragmentai. Nežiūrint to, kad šių TADF junginių ΔE_{ST} vertės buvo gana nemažos (virš 200 meV), tačiau uždelstosios fluorescencijos gyvavimo trukmė buvo nedidelė (2,8 – 3,1 μ s). Šios puikios TADF savybės leido pasiekti ypatingai aukštą mėlynųjų TADF šviestukų IKN, siekiantį 17,8 – 18,9%. Nežiūrint to, šių triazino darinių ilgaamžiškumas buvo gerokai didesnis, nei mėlynųjų fosforescencinių šviestukų. Triazino junginiai sėkmingai naudojami ne vien tik vienspalviams TADF OLED prietaisams. Derinant mėlynąjį triazino TADF spinduolį 3CzTRZ su žaliaisiais bei raudonaisiais ciano junginių TADF spinduoliais, buvo gauti efektyvūs baltieji OLED, kurių IKN siekė 17% [149], o CIE koordinatės – (0,30; 0,38).

Triazino TADF junginiai sėkmingai naudojami ne tik kaip OLED spinduoliai, bet ir legirantai iš fluorescencinių molekulių padarytiems OLED, kuomet šiose molekulėse vyksta atgalinė interkombinacinė konversija, o šviečia jau klasikinės fluorescencinės molekulės. Tai leidžia pasiekti ypatingai aukštus fluorescencinių OLED IKN, siekiančius 18% bei 17,5%, atitinkamai geltoniems ir raudoniems OLED [72].

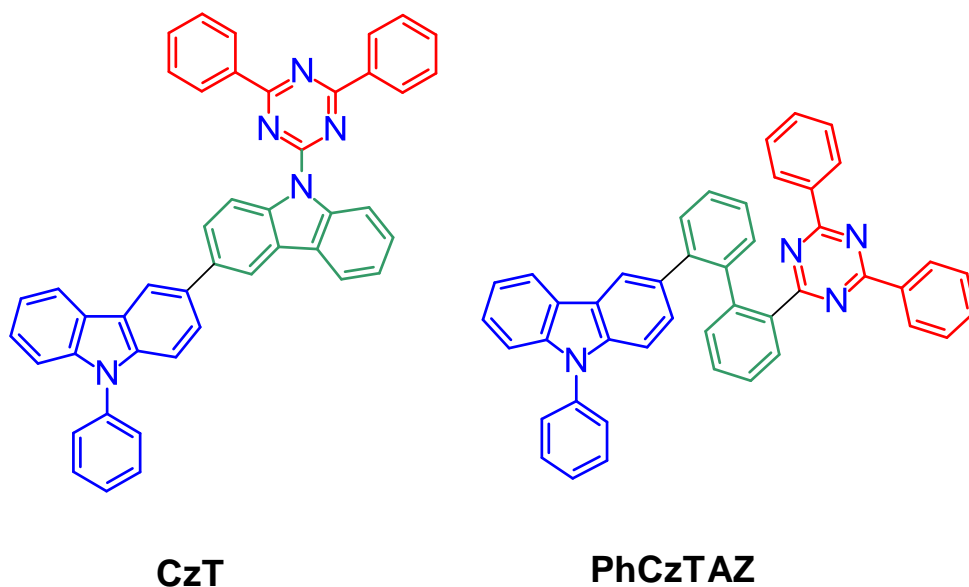
Apibendrinant, TADF molekulės su akceptoriniais triazino fragmentais yra plačiai naudojamos, iš jų padarytų OLED našumai prilygsta rekordinėms, iš kitokių akceptorinių fragmentų padarytų šviestukų IKN vertėms, (iki 20%). Kadangi triazino fragmentas išsiskiria dideliu stabilumu bei stipriomis akceptorinėmis savybėmis, triazino fragmentų mėlynieji TADF OLED turi papildomą privalumą, išaugusį stabilumą ir lėtesnę degradaciją. Ypatingai patrauklūs yra triazino – karbazolo junginiai, kadangi karbazolas, kaip ir triazinas, dėl labai didelių tarpatominių ryšio energijų, išsiskiria ypatingai dideliu stabilumu, lyginant su akridinu ar fenoksiazinu, didesnių, nei kitų būdingų TADF molekulių donorinių fragmentų.

Sekančiame skyrelyje bus pateikti originalūs rezultatai, gauti bendradarbiaujant su prof. Chihaya Adachi grupe iš OPERA tyrimų centro.

Bus parodyta, kaip skirtingas donorinių karbazolo ir akceptorinių triazino fragmentų jungimas lemia skirtingas TADF savybes. Optimizavus karbazol-triazino molekulos struktūrą, bus parodyta, jog realizavus tokį spinduolį OLED, galima gauti efektyvų žaliąjį TADF šviestuką.

5.2. Polinių pakaitų jungimo įtaka TADF charakteristikoms karbazolo – triazino dariniuose

Uždelstosios fluorescencijos efektyvumas TADF molekulėse tiesiogiai priklauso nuo molekulinė orbitalių HOMO ir LUMO persiklojimo, kuris kontroliuojamas keičiant molekulių struktūrą. Siekiant nustatyti optimalų akceptorinio difeniltriazino bei donorinio fenilkarbazolo fragmento jungimo būdą, buvo susintetinti ir išsamiai charakterizuoti du karbazolo – triazino dariniai **CzT** bei **PhCzTAZ**, turintys karbazolo bei bifenilo pakaitus (žr. 5.4 pav.), sujungtus skirtingais jungtukais – karbazolo bei bifenilo. Karbazolo bei triazino fragmentai papildomai buvo dekoruoti fenilo grupėmis siekiant pagerinti sluoksnių plevėdarą bei sustiprinti fragmentų akceptorines bei donorines savybes. Detalūs šių junginių tyrimų rezultatai aprašyti [S4] darbe.

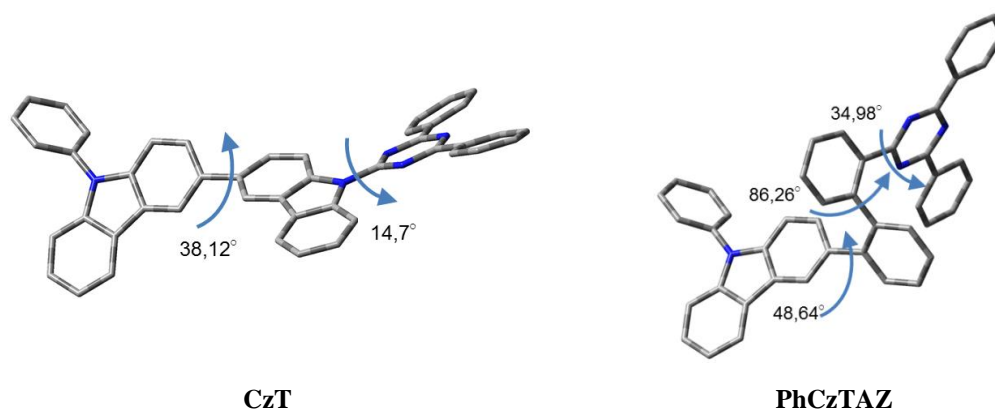


5.4 pav. Karbazolo ir triazino darinių **CzT** ir **PhCzTAZ** struktūros. Raudona spalva pažymėti akceptoriniai fragmentai, žalia spalva pažymėti fragmentų jungtukai, o mėlyna – donoriniai fragmentai.

CzT junginio plevėdaros, elektrocheminės savybės bei krūvio pernašos savybės buvo tirtos atskirai ir yra parodytos [150] darbe. Atlikus skenuojančios diferencinės sugerties matavimus, nustatyta, jog dėl išsisukusios geometrijos,

CzT molekulės formuoja amorfinius sluoksnius, kuomet stiklėjimo temperatūra siekė 134°C, tačiau esant maždaug 249°C buvo stebėta kristalizacija. **CzT** lydėsi esant 267°C temperatūrai. Ciklinės voltametrijos tyrimai parodė, jog **CzT** rodo kvazi-grįžtamąjį oksidacijos potencialą ties 1,21 eV bei grįžtamąjį redukcijos potencialą ties -1,51 eV. Suskaičiuotos HOMO ir LUMO energijos siekė atitinkamai -5,49 eV bei -2,77 eV. **CzT** krūvio pernašos savybės buvo tirtos padarius vien tik skylių ir vien tik elektronų prietaisus ir šių prietaisų voltamperines charakteristikas lyginant su žinomo krūvininkų judrio medžiagos, CBP, analogiškų prietaisų voltamperinėmis charakteristikomis. CBP skylių judris yra žinomas ir siekia $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, o elektronų - $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Vien tik skylių ir vien tik elektronų prietaisų, padarytų iš **CzT**, pasiekti srovės tankiai, esant tai pačiai įtampai, buvo daug didesni, nei CBP, kas rodo spartesnę krūvio pernašą tarp **CzT** molekulių.

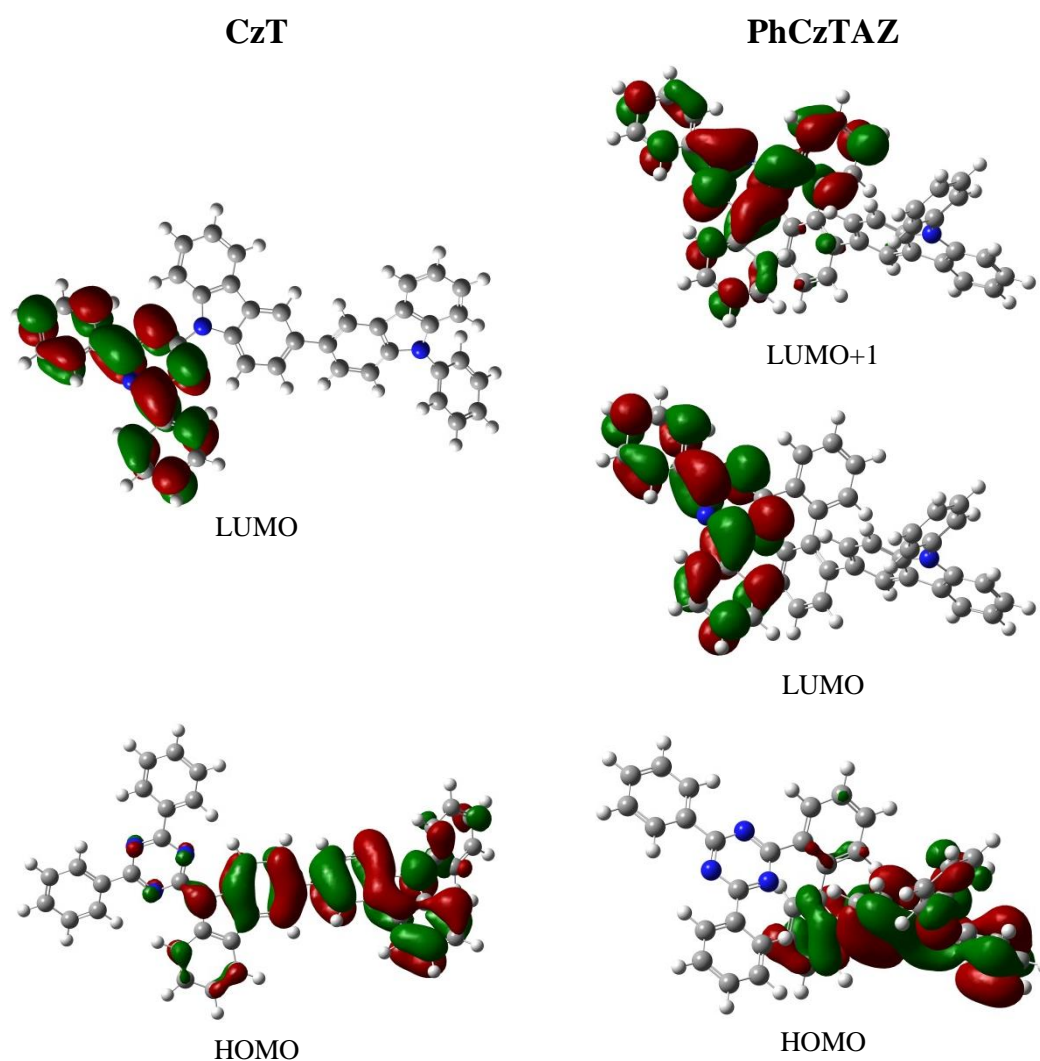
DFT modeliavimas. **CzT** bei **PhCzTAZ** molekulių optimizuota geometrinė struktūra pavaizduota 5.5. pav.



5.5 pav. **CzT** bei **PhCzTAZ** optimizuota geometrinė struktūra.

Matome, jog polinių fragmentų jungtuko parinkimas, karbazolo ar bifeniolo, kardinaliai keičia molekulės geometriją. **CzT** atveju, posūčio kampas tarp donorinio fenil-karbazolo bei centrinio karbazolo fragmento siekia 38,12°, o tarp šio centrinio karbazolo pakaito ir difenil-trizanio akceptorinės grupės – 14,7°. Pakeitus centrinį karbazolo fragmentą bifeniolo jungtuku, **PhCzTAZ**

molekulės geometrija gerokai pasikeičia. Šiuo atveju, posūkio kampas tarp akceptorinės fenil-karbazolo grupės bei centrinio bifenilo fragmento išauga iki $48,64^\circ$. Pats bifenilo pakaitas yra gerokai išsisukęs, kuomet kampas tarp abiejų fenilo fragmentų siekia $86,26^\circ$. Galiausiai, difenil-triazino akceptorinis fragmento posūkio kampas bifenilo atžvilgiu siekia $34,98^\circ$ ir yra daugiau nei dvigubai didesnis, nei **CzT** atveju. Tokia gana skirtinga molekulių geometrija turėtų lemti gana skirtingas fotofizikines savybes.



5.6 pav. **CzT** bei **PhCzTAZ** molekulių optimizuota geometrinė struktūra bei elektronų tankis HOMO ir LUMO.

CzT bei **PhCzTAZ** molekulių elektronų tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO pavaizduotas 5.6. pav. Matome, jog nepaisant gana skirtingos geometrinės struktūros, abi molekulės išsiskiria vidine krūvio pernaša iš fenil-

karbazolo donorinio fragmentų link akceptorinio triazino fragmento. **CzT** atveju krūvio tankis HOMO taip yra išplitęs ir virš karbazolo jungiamosios grupės. **PhCzTAZ** atveju, krūvio tankio pasiskirstymas LUMO yra beveik toks pat, kaip ir **CzT** atveju, tačiau LUMO+1 orbitalėje (S_2 lygmuo), kurios energija yra nedaug didesnė, nei LUMO, tikėtina, jog abi dalyvauja sugertyje, dalis krūvio tankio išplinta ir link bifenilo fragmento (tos bifenilo fragmento dalies, kuri jungiasi su triazino pakaitu). HOMO atveju, pasiskirstymas taip pat yra gana panašus. Krūvio tankis didžiausias ties fenil-karbazolo fragmentu, taip pat dalis krūvio yra išplitę link bifenilo bei karbazolo fragmento. Toks krūvio tankio pasiskirstymas abiem junginiams leidžia tikėtis, jog krūvio tankio atskyrimas turėtų būti gana panašus ir šie junginiai bus efektyvus TADF spinduoliai.

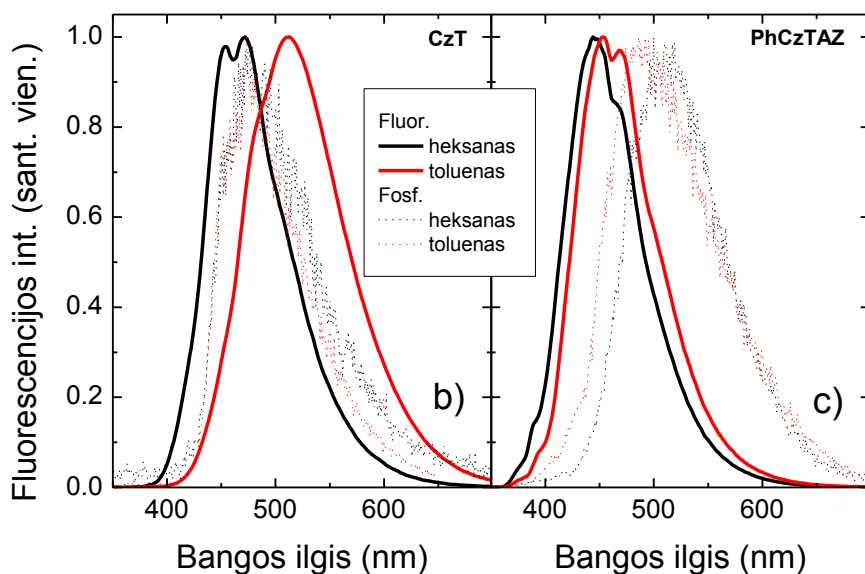
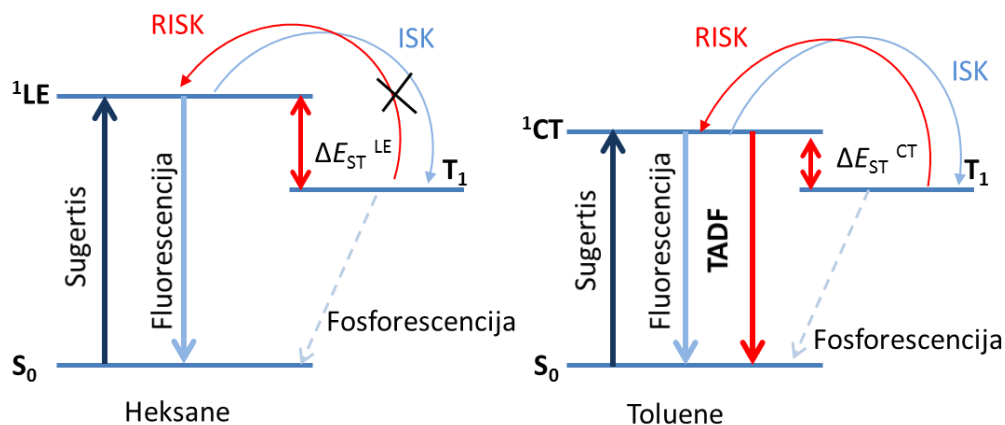
5.1 lentelė **CzT** bei **PhCzTAZ** junginių suskaičiuotos S_1 , T_1 būsenų energijos ir tarpas tarp jų (ΔE_{ST}) bei $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio osciliatoriaus stipris (f).

Jung.	S_1/S_2 (eV)	T_1 (eV)	ΔE_{ST} (meV)	$f_{S_0 \rightarrow S_1}$
CzT	2,9026	2,8349	68	0,0024
PhCzTAZ	3,0826/3,1258	2,9868	96	0,0164

Suskaičiuotos **CzT** junginio $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow T_1$ šuolių energijos siekė atitinkamai 2,9026 eV bei 2,8349 eV. Įvertintas energijų tarpas tarp S_1 bei T_1 būsenų siekė 68 meV. Ši vertė yra pakankamai maža tam, jog galėtų vykti efektyvi šiluma aktyvuota tripletinių eksitonų apgrąža. **PhCzTAZ** atveju, įvertintas ΔE_{ST} siekė 96 meV, kas taip pat leidžia tikėtis stebėti TADF. **PhCzTAZ** $S_0 \rightarrow S_1$ bei $S_0 \rightarrow T_1$ šuolių energijos buvo kiek didesnės, nei **CzT**, dėl kiek mažesnės π -konjuguotų elektronų sistemos. **PhCzTAZ** taip pat išsiskyrė gana nedideliu energijų skirtumu tarp S_1 ir S_2 būsenų (43 meV), kuomet vykstant sugerčiai abu šie lygmenys, tikėtina, yra sužadunami. S_2 būsenoje krūvio tankis LUMO yra kiek labiau išplitęs link bifenilo fragmento, kur taip pat krūvio tankis išplinta ir HOMO, kas taip pat gali lemti kiek išaugusį ΔE_{ST} . Nors **CzT** ir yra labiau planarinis nei **PhCzTAZ**, bet išsiskiria geresniu molekulinėse orbitalių atskyrimu, lemiančiu mažesnę ΔE_{ST} , parodo ir $S_0 \rightarrow S_1$

šuoio oscilatoriaus stipris, kuris **CzT** yra 6,8 karto mažesnis. Panaši situacija, kuomet minimalūs struktūriniai pokyčiai lemia didelius sužadintų būsenų energijų pokyčius, buvo parodyta ir [151] darbe. Šiuo atveju, pakeitus fenilo jungtuką, jungiantį fenil-karbazolo ir difenil-triazino fragmentus, į metil-fenilo, kampai tarp metil-fenilo bei polinių fragmentų gerokai išaugo, kas šiuo atveju, skirtingai, nei **CzT** bei **PhCzTAZ**, lėmė pagerėjusį molekulinį orbitalių persiklojimo sumažėjimą. Toks molekulės struktūros optimizavimas lėmė išaugusią tripleto energiją bei sumažėjusį ΔE_{ST} . Deja, bet autoriai netyrė šių junginių TADF savybių.

Fluorescencijos savybės įvairiuose tirpikliuose. **CzT** bei **PhCzTAZ** junginių fluorescencijos bei fosforescencijos spektrai praskiestuose heksano bei tolueno tirpaluose pavaizduoti 5.7 pav., o detalūs fluorescencijos parametrai parodyti 5.2 lentelėje. **CzT** bei **PhCzTAZ** junginių fluorescencijos spektrų maksimumai nepoliniuose heksano (tirpiklio dipolinis momentas 0) tirpaluose buvo stebėti ties 472 bei 444 nm, o fluorescencijos spektruose buvo stebėta vibroninė struktūra. Poliškesniuose tolueno (dipolinis momentas 0,36) tirpaluose **CzT** bei **PhCzTAZ** fluorescencijos spektrai stebėti ties 512 bei 453 nm. **CzT** junginio emisijos spektras labiau pasislinko į raudonąją pusę, lyginant su **PhCzTAZ**, taip pat dingo spektrų vibroninė struktūra, nors spektrų pločiai išliko beveik tokie patys. Vibroninės struktūros išnykimas fluorescencijos spektruose didėjant tirpalo poliškumui yra krūvio pernašos, vykstančios iš karbazolo fragmento į triazino pakaitą, būsenų fluorescencijos požymis, kuomet nepoliniame heksano tirpale yra stebima lokalizuotų sužadintų būsenų emisija (žr. 5.6 pav. a). **PhCzTAZ** atveju, tolueno tirpale, kaip ir heksane, fluorescencijos spektre stebėta vibroninė struktūra, būdinga LE fluorescencijai, skirtingai, nei buvo parodyta DFT skaičiavimais.



5.7 pav. a) **CzT** energijos lygmenų diagrama bei vyksmų schema heksane bei toluene. **CzT** (b) bei **PhCzTAZ** (c) fluorescencijos (ištisinės linijos) bei fosforescencijos (brūkšniuotos linijos) spektrai praskiestuose heksano (juoda spalva) bei tolueno (raudona spalva) tirpaluose.

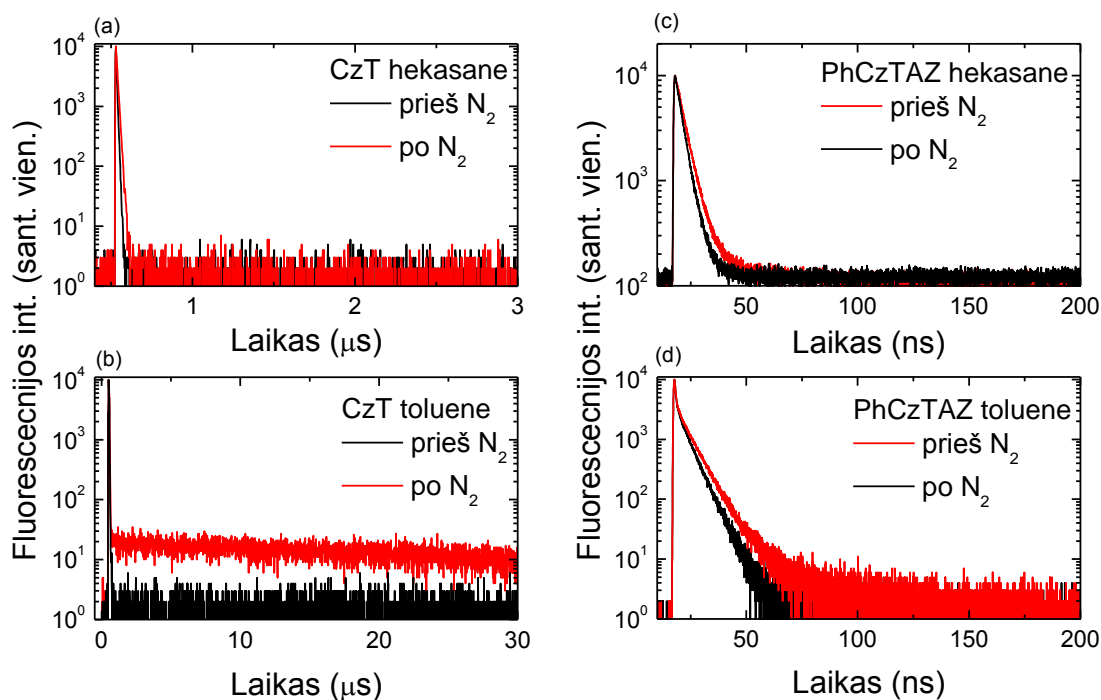
CzT fosforescencijos spektrai buvo stebėti ties maždaug 475 nm, nepriklausomai nuo tirpalo poliškumo, bei ties 510-489 nm **PhCzTAZ** atveju. Skirtingai nei fluorescencijos atveju, **PhCzTAZ** fosforescencijos spektrai yra labiau pasislinkę į raudonąją pusę lyginant su **CzT** dėl to geresnio banginių funkcijų HOMO ir LUMO persiklojimo, lemiančio žemesnę tripletinių būsenų energiją. Tai akivaizdžiai matosi palyginus šių junginių ΔE_{ST} vertes. **CzT** atveju, net ir nepoliniame heksano tirpale, esant LE būsenų fluorescencijai, ΔE_{ST} yra gana mažas ir siekia 85 meV. Poliškesniame toluene, kuomet žemiausių būsenos yra CT pobūdžio (žr. 5.6 pav. a), šis energijų tarpas sumažėjo iki 8 meV. Tokios mažos ΔE_{ST} vertės rodo, jog **CzT** molekulėse

turėtų vykti efektyvi RISC ir šios molekulės turėtų būti našūs TADF spinduoliai. **PhCzTAZ** junginio, pasižyminčio didesniu krūvio tankio HOMO ir LUMO persiklojimu, ΔE_{ST} vertės siekė 480 meV heksane ir 200 meV toluene, gerokai daugiau, nei **CzT** atveju dėl LE žemiausių būsenų prigimties. Net ir 200 meV ΔE_{ST} vertė yra per didelė, jog būtų galima tikėtis efektyvios TADF.

5.2 lentelė CzT bei PhCzTAZ fluorescencijos (λ^{FL}) bei fosforescencijos (λ^{FOS}) spektrų maksimumai, fluorescencijos spektrų pločiai (FWHM) bei energijų tarpai tarp S_1 ir T_1 (ΔE_{ST}) heksane bei toluene.

Jung.	Heksanas				Toluenas			
	λ^{FL} (nm)	FWHM (meV)	λ^{FOS} (nm)	ΔE_{ST} (meV)	λ^{FL} (nm)	FWHM (meV)	λ^{FOS} (nm)	ΔE_{ST} (meV)
CzT	472	480	475	85	512	490	475	8
PhCzTAZ	444	500	510	480	453	500	489	200

CzT bei **PhCzTAZ** fluorescencijos gesimo kinetikos heksane bei toluene prieš deguonies pašalinimą bei deguonį pašalinus, pavaizduotos 5.8 pav., o detalūs parametrai parodyti 5.3 lentelėje. Deguonies tripletinių būsenų energija yra ganėtinai maža, tad jos efektyviai deaktivuoja **CzT** bei **PhCzTAZ** tripletines būsenas ir stipriai mažina TADF efektyvumą. **CzT** bei **PhCzTAZ** junginių LE būsenų heksano tirpaluose fluorescencijos gesimo kinetikos buvo vienaekspontės, o gesimo trukmė, pašalinus deguonį, siekė atitinkamai 9,7-3,0 ns. **CzT** fluorescencijos gesimo kinetikoje poliškesniame tolueno tirpale, pašalinus deguonį, stebėta intensyvi uždelstoji fluorescencija, kurios gyvavimo trukmė ($\tau_F^{U\check{Z}D}$) siekė 42,6 μ s. Šios uždelstosios fluorescencijos jautrumas deguoniui yra aiškus TADF požymis. **PhCzTAZ** atveju, uždelstoji fluorescencija nebuvo stebėta dėl per didelio energijų tarpo tarp S_1 ir T_1 būsenų.



5.8 pav. Fluorescencijos gesimo kinetikos praskiestuose tirpaluose. a) **CzT** heksane, b) **CzT** toluene, c) **PhCzTAZ** heksane, d) **PhCzTAZ** toluene. Raudonos spalvos kinetikos matuotos pašalinus deguonį iš tirpalo, o juodos – nepašalinus.

Aiškūs skirtumai buvo stebėti ir fluorescencijos kvantiniam našumui skirtinguose tirpikliuose prieš ir po deguonies pašalinimo. Šiuo atveju **CzT** Φ_F nepoliniame heksane pašalinus deguonį išaugo nuo 0,04 iki 0,07. Žymiai didesni skirtumai buvo stebėti poliškėsniame toluene, kuomet Φ_F pašalinus O_2 išaugo nuo 0,14 iki 0,46, kas rodo, jog vyko efektyvi tripletų apgrąža (žr. 5.7 pav. a).

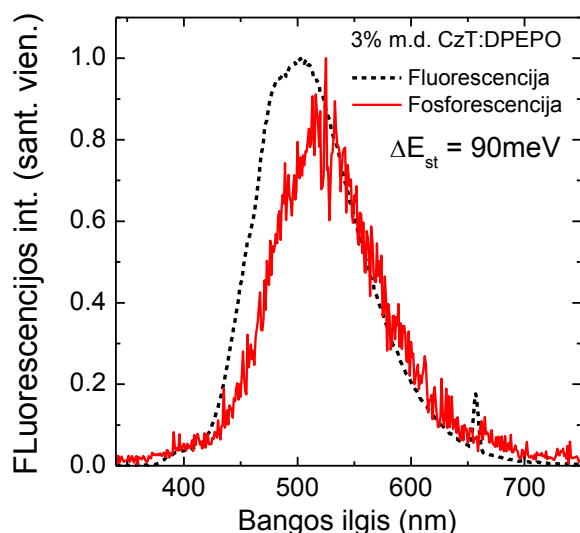
5.3 lentelė. **CzT** bei **PhCzTAZ** junginių laikinės charakteristikos (pašalinus deguonį) bei fluorescencijos kvantiniai našumas heksane bei toluene prieš pašalint deguonį ir jį pašalinus.

Jung.	Heksanas				Toluenas			
	τ_{FL} (ns)	$\tau_{UŽD}$ (μs)	Φ_F		τ_{FL} (ns)	$\tau_{UŽD}$ (μs)	Φ_F	
			Su O_2	Be O_2			Su O_2	Be O_2
CzT	9,7	-	0,04	0,07	29,7	42,6	0,14	0,46
PhCzTAZ	3,0	-	0,03	0,04	5,2	-	0,04	0,06

PhCzTAZ fluorescencijos kvantinis našumas mažai priklausė nuo tirpiklio poliškumo, beveik nedidėjo pašalinus deguonį ir išliko nedidelis (tik 0,06) dėl didelio ΔE_{ST} bei, tikėtina, dėl gana labilaus molekulos kamieno, lemiančio sparčią nespindulinę rekombinaciją. Šie rezultatai papildė fluorescencijos kinetikų gesimo rezultatus, rodančius, jog **PhCzTAZ** nėra TADF spinduolis dėl pernelyg didelio energijų tarpo tarp S_1 bei T_1 būsenų.

CzT bei PhCzTAZ:DPEPO sluoksnių fluorescencijos savybės. Siekiant galutinai įsitikinti, jog **CzT** stebėta uždelstoji fluorescencija yra sąlygota šiluma aktyvuotos atgalinės interkombinacinės konversijos, **CzT** bei **PhCzTAZ** buvo patalpinti į platesnio draustinių energijų tarpo bei aukštesnės tripleto energijos DPEPO medžiagos „šeimininkės“ sluoksnį, esant 3 m.d. % koncentracijai. DPEPO buvo pasirinktas, nes išsiskiria aukšta tripletų energija ($T_1 = 2,995$ eV [152]), kas leidžia efektyviai lokalizuoti tripletinius **CzT** eksitus. 3 m.d. % medžiagos koncentracija yra optimali, kuomet dar nepasireiškia fluorescencijos kvantinio našumo koncentracinis gesinimas.

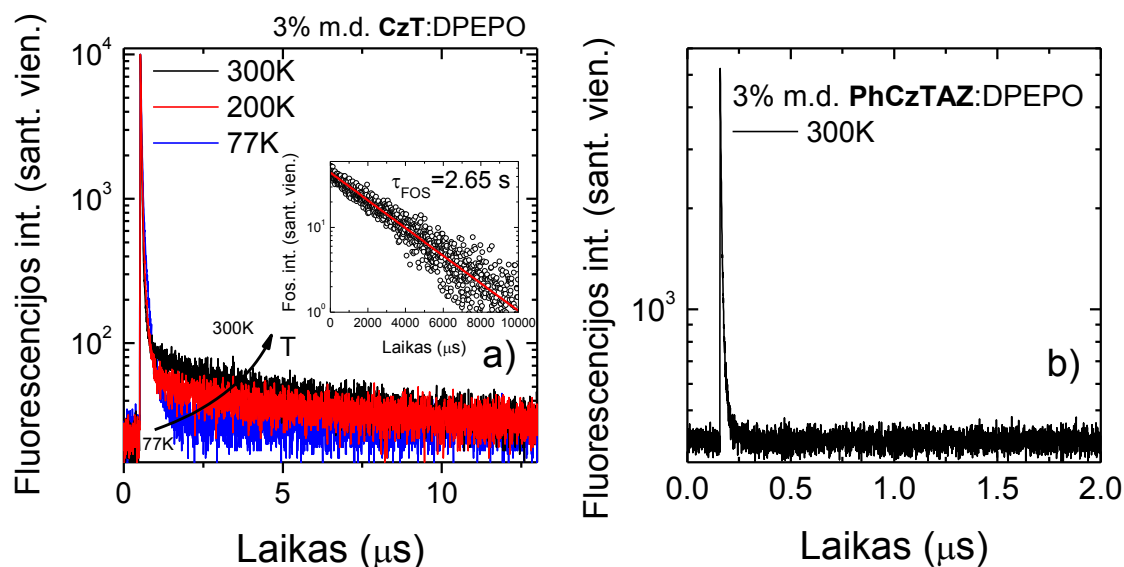
3 m.d. % **CzT:DPEPO** sluoksnio fluorescencijos bei fosforescencijos spektrai pavaizduoti 5.9 pav. Matome, jog fluorescencijos spektras yra bestruktūris, būdingas CT būsenoms, o spektro smailė yra ties 502 nm, fosforescencijos – ties 519 nm. Energijų skirtumas tarp S_1 ir T_1 būsenų, įvertintas iš spektrų užlinkio taškų, siekė 90 meV. Ši ΔE_{ST} vertė buvo mažesnė, nei karbazolo – triazino TADF junginio PIC-TRZ (110 meV [143]), bet didesnė, nei kito panašios struktūros junginio CC2TA (60 meV [146]). CC2TA išsiskiria mažiausiu ΔE_{ST} tikriausiai dėl geriau optimizuotų donorinių pakaitų. 3 m.d. % **CzT:DPEPO** sluoksnio fluorescencijos kvantinis našumas siekė 0,397 ir buvo beveik identiškas nustatytam toluene, kas rodė esant efektyviai tripletinių eksitonų RISC.



5.9 pav. 3 m.d. % **CzT:DPEPO** sluoksnio fluorescencijos (juoda linija) bei fosforescencijos (raudona linija) spektrai.

3 m.d. % **CzT:DPEPO** sluoksnio fluorescencijos gesimo kinetikos (žr. 5.10 pav. a) išmatuotos 77, 200 bei 300 K temperatūrose parodė aiškia uždelstosios fluorescencijos priklausomybę nuo temperatūros. 77 K temperatūroje matyti tik sparti pradinė kinetikos dalis vykstant įprastinei sužadavimo relaksacijai. Tripletiniai eksitonai negali įveikti energetinio barjero ir virsti singuletiniais. Tą taip pat patvirtina ir stebima ilga fosforescencijos gesimo kinetika (žr. 5.9 pav. a įkliją), kurios gyvavimo trukmė siekia 2,65 s, rodanti, jog tripletiniai eksitonai tegali dalyvauti spindulinėje ar nespindulinėje rekombinacijoje. Temperatūrai pasiekus 150 - 200 K, fluorescencijos gesimo kinetikoje atsiranda ilgai gyvuojanti uždelstoji fluorescencija, kurios intensyvumas augo toliau didėjant temperatūrai. Uždelstosios fluorescencijos aktyvavimas šiluma dar kartą patvirtina, jog **CzT** pasireiškia efektyvi TADF. Esant 300 K temperatūrai, įprastinės fluorescencijos gesimo trukmė siekė 26,6 ns, o uždelstosios – 4,88 μs . $\tau_{\text{F}}^{\text{UŽD}}$ buvo maždaug eile mažesnė, nei praskiestame tolueno tirpale, tikėtina, dėl kiek pasikeitusio terpės poliškumo. Įvertinti **CzT** junginio TADF parametrai (žr. 3.5 skyrelį) buvo tokie: interkombinacinės konversijos sparta $k_{\text{ISC}} = 3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, atgalinės interkombinacinės konversijos sparta $k_{\text{RISC}} = 2,6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, o atgalinės interkombinacinės konversijos efektyvumas $\Phi_{\text{RISC}} = 0,25$. Šie TADF parametrai yra palyginami su panašios struktūros karbazolo – triazino darinių, PIC-TRZ bei CC2TA: PIC-TRZ, kurio ΔE_{ST} yra didesnis, nei **CzT**, išsiskiria

kiek mažesne Φ_{RISC} verte, kuomet junginio CC2TA, kurio ΔE_{ST} yra mažesnis, Φ_{RISC} yra daugiau nei dvigubai didesnis (0,55).

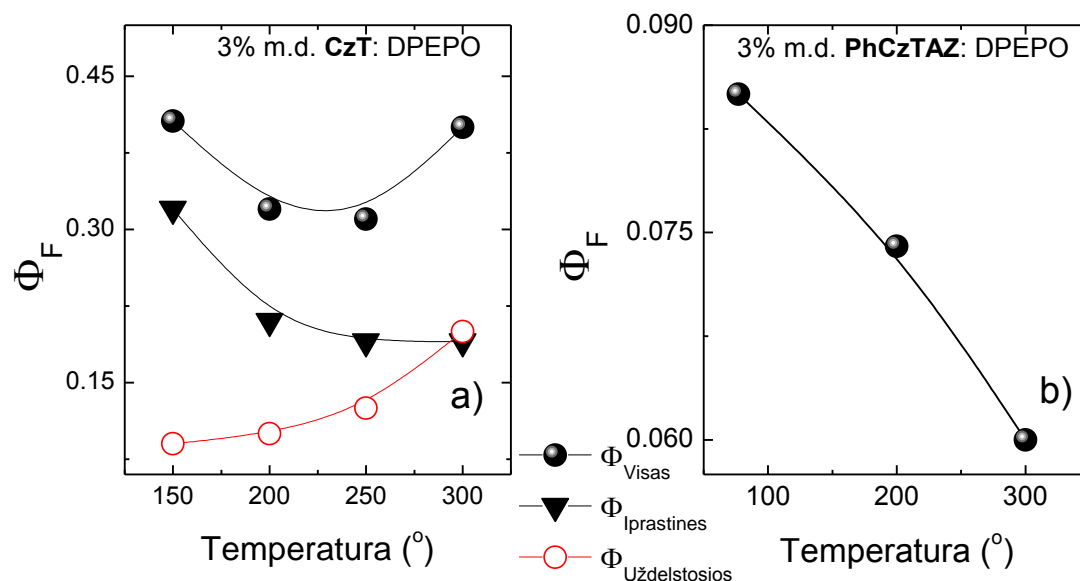


5.10 pav. a) 3 m.d. % **CzT**:DPEPO sluoksnio fluorescencijos gesimo kinetikos 77 K (mėlyna linija), 200 K (raudona linija) bei 300 K temperatūrose. Įklijoje pavaizduota fosforescencijos gesimo kinetika 77 K temperatūroje esant 10 ms delšai. b) 3 m.d. % **PhCzTAZ**:DPEPO sluoksnio fluorescencijos gesimo kinetika 300 K temperatūroje.

3 m.d. % **PhCzTAZ**:DPEPO sluoksnio fluorescencijos gesimo kinetika 300 K temperatūroje pavaizduota 5.10 pav b dalyje. Skirtingai nei **CzT** atveju, fluorescencijos gesimo kinetikoje stebima tik įprastinės fluorescencijos spartus gesimas. Tai, kartu su mažu fluorescencijos kvantiniu našumu ($\Phi_{\text{F}} = 0,06$), rodo jog **PhCzTAZ** ΔE_{ST} yra per didelis, jog galėtų vykti atgalinė interkombinacinė konversija.

Detalesnė 3 m.d. % **CzT**:DPEPO sluoksnio našumo temperatūrinių charakteristikų analizė parodyta 5.11 pav. a dalyje. Matome, jog uždelstoji fluorescencija stebima tik temperatūrai viršijus 150 K ir jos kvantinis našumas nuosekliai ir sparčiai didėja nuo 0,09 (150 K) iki 0,2 esant 300 K temperatūrai. Įprastinės fluorescencijos kvantinis našumas mažėja (nuo 0,32 esant 150 K iki 0,19 300 K) temperatūrai augant dėl spartėjančios nespindulinės rekombinacijos, kuomet TADF našumas kambario temperatūroje jau yra didesnis už įprastinės fluorescencijos. TADF aktyvavimas didėjančia

temperatūra lemia, jog bendras fluorescencijos kvantinis našumas auga 200 – 300 K ruože, nežiūrint to, jog įprastinės fluorescencijos našumas mažėja.

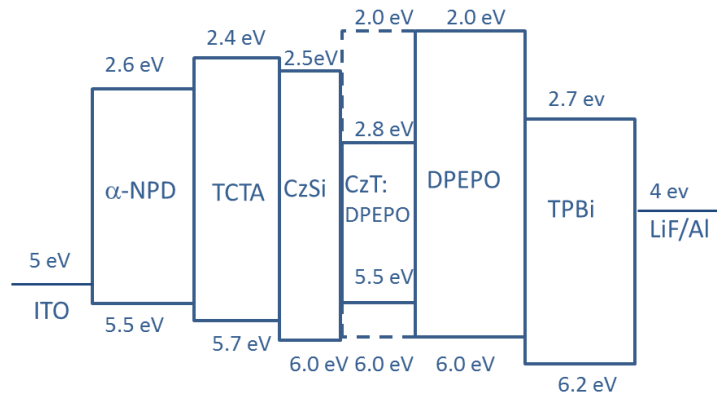


5.11 pav. a) 3 m.d. % CzT:DPEPO sluoksnio fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo temperatūros: bendras našumas (\bullet), uždelstosios fluorescencijos našumas (\circ) bei savaiminės fluorescencijos našumas (\blacktriangledown). b) 3 m.d. % PhCzTAZ:DPEPO sluoksnio fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo temperatūros.

PhCzTAZ junginio, kuriame neparisireiškia TADF, 3 m.d. % legiruoto DPEPO sluoksnio fluorescencijos kvantinis našumas (žr. 5.11 pav b dalį) didėjo mažėjant temperatūrai dėl mažėjančios nespindulinių procesų spartos.

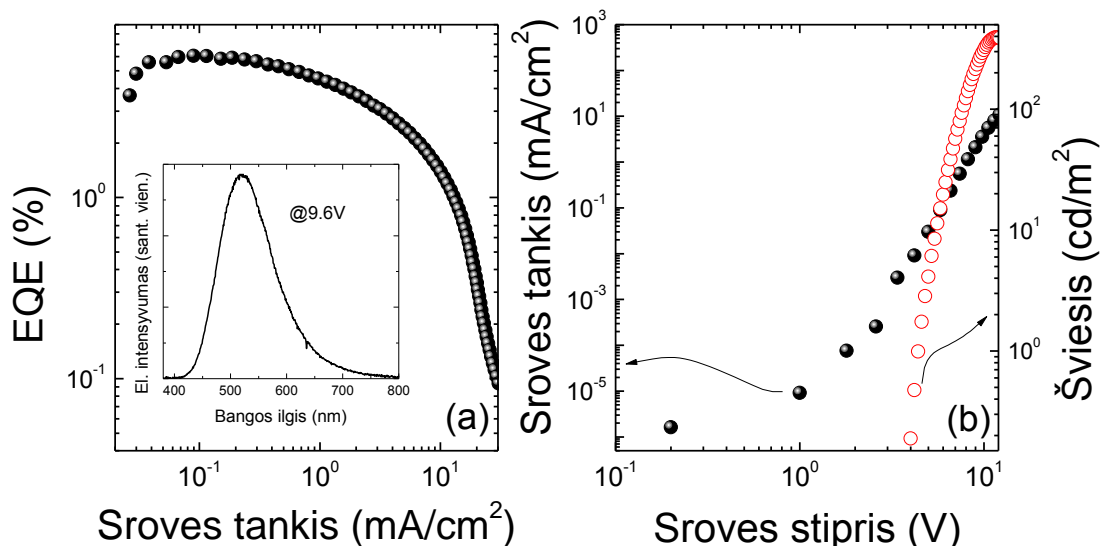
Elektroluminescencijos savybės.

Įsitikinus, jog **CzT** junginys yra efektyvus TADF spinduolis, jis buvo panaudotas OLED rekombinaciniame sluoksnyje. Optimizuota OLED struktūra pavaizduota 5.12 pav. Skylių injekcijai ir pernašai buvo panaudoti α -NPD (30 nm), TCTA (20 nm) bei CzSi (10 nm) sluoksniai. Eksitonų rekombinacija vyko 3 m.d. % CzT:DPEPO emisiniame sluoksnyje, o elektronų injekcija iš Al kontakto vyko per DPEPO (10 nm) bei TPBi (30 nm) sluoksnius. 0,7 nm storio užgarintas LiF sluoksnis palengvino elektronų injekciją.



5.12 pav. OLED prietaiso struktūra.

Šio šviestuko, pagaminto su **CzT** spinduoliu, elektroluminescencijos spektro smailė buvo stebėta ties 520 nm (žr. įkliją 5.13 pav a dalyje), kas atitinka melsvai žalsvą spalvą (CIE koordinatės 0,23;0,4). Voltamperinės charakteristikos analizė parodė, jog šviestuko įsijungimo srovė buvo maždaug 8,5 V (žr. 5.13 b). Šviestuko išorinis kvantinis našumas, esant mažiems srovės tankiams ($\sim 0,1 \text{ mA/cm}^2$), siekė 6%, tačiau IKN gana sparčiai mažėjo (IKN tesiekė pusę didžiausios vertės esant $3,5 \text{ mA/cm}^2$ srovės tankiui). OLED šviesis nuosekliai didėjo didėjant srovės stipriui ir siekė iki 393 cd/m^2 . Didžiausias šviesinis efektyvumas siekė $9,7 \text{ lm/W}$.



5.13 pav. a) OLED išorinio kvantinio našumo priklausomybė nuo srovės tankio. Įklijoje pavaizduotas OLED elektroluminescencijos spektras esant 9,6 V įtampai. b) OLED voltamperinė charakteristika (uždari taškai) bei šviesio priklausomybė nuo įtampos (atviri taškai).

Pasiekta 6% **CzT** OLED išorinis kvantinis našumas buvo maždaug trigubai didesnis, nei būtų galima tikėtis iš šviestuko su įprastu fluorescenciniu spinduoliu, esant 25% ištrūkos efektyvumui bei 0,4 fluorescencijos kvantiniam našumui. TADF šviestukų, išsiskiriančių tripletinių eksitonų atgaline interkombinacine konversija, išorinis kvantinis našumas skaičiuojamas remiantis kiek pakeistu (2.1) sąryšiu [66]:

$$EQE = \eta_{\text{int}} \eta_{\text{out}} = \gamma \eta_r \eta_{\text{FL}} \eta_{\text{out}} = \gamma \times \left[0.25 \times \Phi_{\text{IPRASTINĖ}} + \{0.75 + 0.25(1 - \Phi_{\text{IPRASTINĖ}})\} \frac{\Phi_{\text{TADF}}}{1 - \Phi_{\text{IPRASTINĖ}}} \right] \times \eta_{\text{out}},$$

čia η_{int} yra vidinis kvantinis našumas, η_{out} – šviesos ištrūkos efektyvumas, γ – srovių balanso efektyvumas, o η_{FL} – singuletinių ir tripletinių eksitonų santykis. γ , η_{out} , $\Phi_{\text{IPRASTINĖ}}$, Φ_{TADF} parametrų vertės **CzT** junginiui yra 1; 0,25; 0,19 ir 0,2, tad teoriškai įvertintas didžiausias galimas OLED IKN siekia maždaug 6,3%. Beveik tokia pati išorinio kvantinio našumo vertė ir buvo pasiekta **CzT** šviestukui. TADF junginio PIC-TRZ, išsiskyrusio didesne ΔE_{ST} verte, šviestuko IKN siekė 5,3%, o junginio CC2TA su mažesne ΔE_{ST} verte, šviestuko IKN buvo beveik dvigubai didesnis.

Apibendrinant, buvo parodyta, jog karbazolo ir triazino junginiai yra perspektyvūs TADF spinduoliai, o TADF charakteristikos stipriai priklauso nuo karbazolo ir triazino pakaitų jungimo. **CzT** junginys, kuriame karbazolo ir triazino fragmentai buvo sujungti standžiu karbazolo pakaitu, rodė CT būsenų fluorescenciją praskiestuose poliniuose tirpaluose ir buvo efektyvus TADF spinduolis ir DPEPO sluoksnyje. Nustatytas energijų tarpas tarp S_1 ir T_1 būsenų siekė maždaug 90 meV, palyginamas su kitų karbazolo ir triazino junginių. Įvertintas RISC efektyvumas siekė 0,25, o RISC efektyvumo ir ΔE_{ST} verčių priklausomybė sutapo su nustatytais **CzT** ir kitų karbazolo-triazino junginių. Šviestuko su **CzT** spinduoliu išorinis kvantinis našumas siekė 6% ir buvo

maždaug trigubai didesnis, nei būtų buvęs OLED su fluorescenciniu spinduoliu. Panašios struktūros **PhCzTAZ** junginio, kuriame vietoje karbazolo jungtuko panaudotas bifenilas, energijų tarpas tarp S_1 ir T_1 siekė 200-480 meV ir šiluma aktyvuota uždelstoji fluorescencija nebuvo stebima. Bifenilo jungtuko panaudojimas vietoje karbazolo gerokai pakeičia molekulių geometriją, kuomet molekulinė orbitalių HOMO ir LUMO atskyrimas suprastėja, o krūvio pernašos būsenos, išsiskiriančios mažesnėmis ΔE_{ST} vertėmis, nėra stebimos.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] <http://www.oled-info.com/ubi-research-sees-25-billion-oled-emitter-material-market-2020>.
- [2] <http://www.oled-info.com/displaysearch-says-77000-oled-tvs-were-sold-2014-generating-280-million-revenue>.
- [3] <http://www.oled-info.com/konica-minolta-developed-worlds-most-efficient-oled-panel-131-lmw>.
- [4] <http://www.oled-info.com/lg-chem-installs-worlds-biggest-building-oled-installation-1100-panels-snus-library>.
- [5] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 38, no. 8, p. 2042, 1963.
- [6] J. Gu, M. Kawabe, K. Masuda, and S. Namba, "Electroluminescence of anthracene with powdered graphite electrodes and ambient gas effects on the electrodes," *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 6, p. 2493, 1977.
- [7] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, p. 913, 1987.
- [8] D. H. Huh, G. W. Kim, G. H. Kim, C. Kulshreshtha, and J. H. Kwon, "High hole mobility hole transport material for organic light-emitting devices," *Synth. Met.*, vol. 180, p. 79, 2013.
- [9] Y. Sun, L. Duan, D. Zhang, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, and Y. Qiu, "A Pyridine-Containing Anthracene Derivative with High Electron and Hole Mobilities for Highly Efficient and Stable Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 10, p. 1881, 2011.
- [10] D. Chen, S.-J. Su, and Y. Cao, "Nitrogen heterocycle-containing materials for highly efficient phosphorescent OLEDs with low operating voltage," *J Mater Chem C*, vol. 2, no. 45, p. 9565, 2014.
- [11] S. Liu, B. Li, L. Zhang, H. Song, and H. Jiang, "Enhanced efficiency and reduced roll-off in nondoped phosphorescent organic light-emitting devices with triplet multiple quantum well structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 8, p. 083304, 2010.
- [12] H. Park, D.-S. Shin, H.-S. Yu, and H.-B. Chae, "Electron mobility in tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃) films by transient electroluminescence from single layer organic light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 20, p. 202103, 2007.
- [13] H. Mu, I. Reddy, J. Hunt, P. Severs, and S. Patil, "Electron mobility characterization in OLEDs from ac small signal optical modulation," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 19, p. 195103, 2010.
- [14] K. Sato, K. Shizu, K. Yoshimura, A. Kawada, H. Miyazaki, and C. Adachi, "Organic Luminescent Molecule with Energetically Equivalent Singlet and Triplet Excited States for Organic Light-Emitting Diodes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 24, p. 247401, 2013.
- [15] X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "Ultrahigh Energy Gap Hosts in Deep Blue Organic

- Electrophosphorescent Devices,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, p. 4743, 2004.
- [16] Z. H. Kafafi, Ed., *Organic electroluminescence*. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis, 2005.
- [17] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, and W. Huang, “Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 47, p. 7931, 2014.
- [18] J.-S. Kim, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, and R. H. Friend, “Electroluminescence emission pattern of organic light-emitting diodes: Implications for device efficiency calculations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 2, p. 1073, 2000.
- [19] L. Zhao, T. Komino, M. Inoue, J.-H. Kim, J. C. Ribierre, and C. Adachi, “Horizontal molecular orientation in solution-processed organic light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 6, p. 063301, 2015.
- [20] T. N. Singh-Rachford and F. N. Castellano, “Photon upconversion based on sensitized triplet–triplet annihilation,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 21–22, p. 2560, 2010.
- [21] D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, and J. P. Spindler, “Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, p. 124510, 2009.
- [22] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, “Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 10, p. 5048, 2001.
- [23] C. A. Parker, “Transient effects in triplet-triplet annihilation,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 60, p. 1998, 1964.
- [24] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, and C. Adachi, “Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn⁴⁺-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes - A Novel Mechanism for Electroluminescence,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 47, p. 4802, 2009.
- [25] T. Nakagawa, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, and C. Adachi, “Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spirobifluorene donor–acceptor structure,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 77, p. 9580, 2012.
- [26] C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano, and S. Doi, “Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 3, p. 034203, 2014.
- [27] Y. He, S. Gong, R. Hattori, and J. Kanicki, “High performance organic polymer light-emitting heterostructure devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 16, p. 2265, 1999.
- [28] S. Krotkus, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, A. Gruodis, A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, and S. Jursenas, “Pyrenyl-

- Functionalized Fluorene and Carbazole Derivatives as Blue Light Emitters,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 13, p. 7561, 2012.
- [29] Y. C. Kim, T.-W. Lee, O. O. Park, C. Y. Kim, and H. N. Cho, “Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission in a Fluorene-Based Liquid Crystalline Polymer Blend,” *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 9, p. 646, 2001.
- [30] R. Kabe, H. Nakanotani, T. Sakanoue, M. Yahiro, and C. Adachi, “Effect of Molecular Morphology on Amplified Spontaneous Emission of Bis-Styrylbenzene Derivatives,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 40, p. 4034, 2009.
- [31] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, “Electroluminescence of doped organic thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 9, p. 3610, 1989.
- [32] D. U. Kim, S. H. Paik, S.-H. Kim, and T. Tsutsui, “Design and synthesis of a novel red electroluminescent dye,” *Synth. Met.*, vol. 123, no. 1, p. 43, 2001.
- [33] C.-T. Chen, “Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, p. 4389, 2004.
- [34] L. C. Picciolo, H. Murata, and Z. H. Kafafi, “Organic light-emitting devices with saturated red emission using 6,13-diphenylpentacene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 16, p. 2378, 2001.
- [35] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd ed. New York: Springer, 2006.
- [36] K. Okumoto, H. Kanno, Y. Hamaa, H. Takahashi, and K. Shibata, “Green fluorescent organic light-emitting device with external quantum efficiency of nearly 10%,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 6, p. 063504, 2006.
- [37] J. Ye, Z. Chen, K. Wang, F. An, Y. Yuan, W. Chen, Q. Yang, X. Zhang, and C.-S. Lee, “A Bipolar Transporter as an Efficient Green Fluorescent Emitter and Host for Red Phosphors in Multi- and Single-Layer Organic Light-Emitting Diodes,” *Chem. - Eur. J.*, vol. 20, no. 42, p. 13762, 2014.
- [38] L. Duan, J. Qiao, Y. Sun, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, and Y. Qiu, “Ambipolar Transporting 1,2-Benzanthracene Derivative with Efficient Green Excimer Emission for Single-Layer Organic Light-Emitting Diodes,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 1, no. 2, p. 167, 2013.
- [39] W. X. Li, R. A. Jones, S. C. Allen, J. C. Heikenfeld, and A. J. Steckl, “Maximizing Alq₃ OLED Internal and External Efficiencies: Charge Balanced Device Structure and Color Conversion Outcoupling Lenses,” *J. Disp. Technol.*, vol. 2, no. 2, p. 143, 2006.
- [40] B. Valeur, *Molecular fluorescence: principles and applications*. Weinheim ; New York: Wiley-VCH, 2002.
- [41] G.-W. Kang, Y.-J. Ahn, D. Y. Park, and C. Lee, “Efficient blue electroluminescence from 9,10-diphenylanthracene,” *Proc. SPIE*, vol. 4800, p. 208, 2003.
- [42] H.-H. Chou, Y.-H. Chen, H.-P. Hsu, W.-H. Chang, Y.-H. Chen, and C.-H. Cheng, “Synthesis of Diimidazolylstilbenes as n-Type Blue Fluorophores: Alternative Dopant Materials for Highly Efficient Electroluminescent Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 43, p. 5867, 2012.

- [43] X. Xing, L. Xiao, L. Zheng, S. Hu, Z. Chen, B. Qu, and Q. Gong, "Spirobifluorene derivative: a pure blue emitter (CIE_y ≈ 0.08) with high efficiency and thermal stability," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 30, p. 15136, 2012.
- [44] M. A. Abbasi, Y. Khan, S. Hussain, O. Nur, and M. Willander, "Anions effect on the low temperature growth of ZnO nanostructures," *Vacuum*, vol. 86, no. 12, p. 1998, 2012.
- [45] J.-H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T.-H. Li, and S. Sahoo, "Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes," *J Mater Chem C*, vol. 3, no. 13, p. 2974, 2015.
- [46] C.-H. Chen, L.-C. Hsu, P. Rajamalli, Y.-W. Chang, F.-I. Wu, C.-Y. Liao, M.-J. Chiu, P.-Y. Chou, M.-J. Huang, L.-K. Chu, and C.-H. Cheng, "Highly efficient orange and deep-red organic light emitting diodes with long operational lifetimes using carbazole–quinoline based bipolar host materials," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 30, p. 6183, 2014.
- [47] W. S. Jeon, T. J. Park, S. Y. Kim, R. Pode, J. Jang, and J. H. Kwon, "Ideal host and guest system in phosphorescent OLEDs," *Org. Electron.*, vol. 10, no. 2, p. 240, 2009.
- [48] B.-S. Du, J.-L. Liao, M.-H. Huang, C.-H. Lin, H.-W. Lin, Y. Chi, H.-A. Pan, G.-L. Fan, K.-T. Wong, G.-H. Lee, and P.-T. Chou, "Os(II) Based Green to Red Phosphors: A Great Prospect for Solution-Processed, Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 16, p. 3491, 2012.
- [49] G. Li, D. Zhu, T. Peng, Y. Liu, Y. Wang, and M. R. Bryce, "Very High Efficiency Orange-Red Light-Emitting Devices with Low Roll-Off at High Luminance Based on an Ideal Host-Guest System Consisting of Two Novel Phosphorescent Iridium Complexes with Bipolar Transport," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 47, p. 7420, 2014.
- [50] D. Tanaka, H. Sasabe, Y.-J. Li, S.-J. Su, T. Takeda, and J. Kido, "Ultra High Efficiency Green Organic Light-Emitting Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 1, p. 10, 2007.
- [51] K.-H. Kim, S. Lee, C.-K. Moon, S.-Y. Kim, Y.-S. Park, J.-H. Lee, J. Woo Lee, J. Huh, Y. You, and J.-J. Kim, "Phosphorescent dye-based supramolecules for high-efficiency organic light-emitting diodes," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4769, 2014.
- [52] E. Baranoff and B. F. E. Curchod, "Flrpic: archetypal blue phosphorescent emitter for electroluminescence," *Dalton Trans*, vol. 44, no. 18, p. 8318, 2015.
- [53] R. J. Holmes, S. R. Forrest, T. Sajoto, A. Tamayo, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, J. Brooks, Y.-J. Tung, B. W. D'Andrade, M. S. Weaver, R. C. Kwong, and J. J. Brown, "Saturated deep blue organic electrophosphorescence using a fluorine-free emitter," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 24, p. 243507, 2005.
- [54] J. Ding, B. Wang, Z. Yue, B. Yao, Z. Xie, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, and F. Wang, "Bifunctional Green Iridium Dendrimers with a 'Self-Host'

- Feature for Highly Efficient Nondoped Electrophosphorescent Devices,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 36, p. 6664, 2009.
- [55] T. Malinauskas, M. Daskeviciene, K. Kazlauskas, H.-C. Su, J. V. Grazulevicius, S. Jursenas, C.-C. Wu, and V. Getautis, “Multifunctional red phosphorescent bis-cyclometallated iridium complexes based on 2-phenyl-1,2,3-benzotriazole ligand and carbazolyl moieties,” *Tetrahedron*, vol. 67, no. 10, p. 1852, 2011.
- [56] J.-W. Kang, S.-H. Lee, H.-D. Park, W.-I. Jeong, K.-M. Yoo, Y.-S. Park, and J.-J. Kim, “Low roll-off of efficiency at high current density in phosphorescent organic light emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 22, p. 223508, 2007.
- [57] S. Wehrmeister, L. Jäger, T. Wehlius, A. F. Rausch, T. C. G. Reusch, T. D. Schmidt, and W. Brütting, “Combined Electrical and Optical Analysis of the Efficiency Roll-Off in Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, no. 2, 2015.
- [58] N. C. Giebink and S. R. Forrest, “Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 23, 2008.
- [59] N. C. Giebink, B. W. D’Andrade, M. S. Weaver, J. J. Brown, and S. R. Forrest, “Direct evidence for degradation of polaron excited states in organic light emitting diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 12, p. 124514, 2009.
- [60] Y. Zhang, J. Lee, and S. R. Forrest, “Tenfold increase in the lifetime of blue phosphorescent organic light-emitting diodes,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5008, 2014.
- [61] A. B. Chwang, R. C. Kwong, and J. J. Brown, “Graded mixed-layer organic light-emitting devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 5, p. 725, 2002.
- [62] J. Li, T. Nakagawa, J. MacDonald, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki, and C. Adachi, “Highly Efficient Organic Light-Emitting Diode Based on a Hidden Thermally Activated Delayed Fluorescence Channel in a Heptazine Derivative,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 24, p. 3319, 2013.
- [63] S. Y. Lee, T. Yasuda, Y. S. Yang, Q. Zhang, and C. Adachi, “Luminous Butterflies: Efficient Exciton Harvesting by Benzophenone Derivatives for Full-Color Delayed Fluorescence OLEDs,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 25, p. 6402, 2014.
- [64] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, “Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence,” *Nature*, vol. 492, no. 7428, p. 234, 2012.
- [65] G. Méhes, H. Nomura, Q. Zhang, T. Nakagawa, and C. Adachi, “Enhanced Electroluminescence Efficiency in a Spiro-Acridine Derivative through Thermally Activated Delayed Fluorescence,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, no. 45, p. 11311, 2012.
- [66] H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, and C. Adachi, “Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine–

- triphenyltriazine (PXZ–TRZ) derivative,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 93, p. 11392, 2012.
- [67] Y. J. Cho, K. S. Yook, and J. Y. Lee, “A Universal Host Material for High External Quantum Efficiency Close to 25% and Long Lifetime in Green Fluorescent and Phosphorescent OLEDs,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 24, p. 4050, 2014.
- [68] M. Kim, S. K. Jeon, S.-H. Hwang, and J. Y. Lee, “Stable Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Three Times Longer Lifetime than Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 15, p. 2515, 2015.
- [69] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, and C. Adachi, “Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence,” *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 4, p. 326, 2014.
- [70] Q. Zhang, D. Tsang, H. Kuwabara, Y. Hatae, B. Li, T. Takahashi, S. Y. Lee, T. Yasuda, and C. Adachi, “Nearly 100% Internal Quantum Efficiency in Undoped Electroluminescent Devices Employing Pure Organic Emitters,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 12, p. 2096, 2015.
- [71] C. Mayr, S. Y. Lee, T. D. Schmidt, T. Yasuda, C. Adachi, and W. Brütting, “Efficiency Enhancement of Organic Light-Emitting Diodes Incorporating a Highly Oriented Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 33, p. 5232, 2014.
- [72] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, and C. Adachi, “High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4016, 2014.
- [73] P. M. Borsenberger, *Organic photoreceptors for xerography*. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [74] M. Kirkus, R. Lygaitis, M.-H. Tsai, J. V. Grazulevicius, and C.-C. Wu, “Triindolylmethane-based high triplet energy glass-forming electroactive molecular materials,” *Synth. Met.*, vol. 158, no. 6, p. 226, 2008.
- [75] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, “An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 3, p. 230, 1997.
- [76] K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, and C. Adachi, “Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion,” *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 4, p. 253, 2012.
- [77] A. Gomes, E. Fernandes, and J. L. F. C. Lima, “Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species,” *J. Biochem. Biophys. Methods*, vol. 65, no. 2–3, p. 45, 2005.
- [78] H. Miyaji, P. Anzenbacher Jr, J. L. Sessler, E. R. Bleasdale, and P. A. Gale, “Anthracene-linked calix[4]pyrroles: fluorescent chemosensors for anions,” *Chem. Commun.*, no. 17, p. 1723, 1999.
- [79] M. Agbandje, T. C. Jenkins, R. McKenna, A. P. Reszka, and S. Neidle, “Anthracene-9,10-diones as potential anticancer agents. Synthesis, DNA-

- binding, and biological studies on a series of 2,6-disubstituted derivatives,” *J. Med. Chem.*, vol. 35, no. 8, p. 1418, 1992.
- [80] S. Miyata and H. S. Nalwa, Eds., *Organic electroluminescent materials and devices*. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1997.
- [81] T. Komori, H. Nakanotani, T. Yasuda, and C. Adachi, “Light-emitting organic field-effect transistors based on highly luminescent single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 25, p. 4918, 2014.
- [82] Y. Yomogida, H. Sakai, K. Sawabe, S. Gocho, S. Z. Bisri, H. Nakanotani, C. Adachi, T. Hasobe, Y. Iwasa, and T. Takenobu, “Multi-color light-emitting transistors composed of organic single crystals,” *Org. Electron.*, vol. 14, no. 11, p. 2737, 2013.
- [83] R. Y.-Y. Lin, T.-M. Chuang, F.-L. Wu, P.-Y. Chen, T.-C. Chu, J.-S. Ni, M.-S. Fan, Y.-H. Lo, K.-C. Ho, and J. T. Lin, “Anthracene/Phenothiazine π -Conjugated Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells using Redox Mediator in Organic and Water-based Solvents,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 1, p. 105, 2015.
- [84] Y. J. Kim, E. S. Ahn, S. H. Jang, T. K. An, S.-K. Kwon, D. S. Chung, Y.-H. Kim, and C. E. Park, “Structure-Property Relationships: Asymmetric Alkylphenyl-Substituted Anthracene Molecules for Use in Small-Molecule Solar Cells,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 9, p. 1548, 2015.
- [85] J. Shi and C. W. Tang, “Anthracene derivatives for stable blue-emitting organic electroluminescence devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 17, p. 3201, 2002.
- [86] J. Huang, J.-H. Su, and H. Tian, “The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 22, p. 10977, 2012.
- [87] A. V. Kukhta, I. N. Kukhta, N. A. Kukhta, O. L. Neyra, and E. Meza, “DFT study of the electronic structure of anthracene derivatives in their neutral, anion and cation forms,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 41, no. 20, p. 205701, 2008.
- [88] I. B. Berlman, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, 2d ed. New York: Academic Press, 1971.
- [89] N. Nijegorodov, V. Zvolinsky, and P. V. C. Luhanga, “Photonics and photochemical stability of aromatic molecules, family related in π -structure but different in planarity, rigidity and molecule symmetry,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 196, no. 2–3, p. 219, 2008.
- [90] N. Nijegorodov, V. Vasilenko, P. Monowe, and M. Masale, “Systematic investigation of the influence of methyl groups upon fluorescence parameters and the intersystem crossing rate constant of aromatic molecules,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 74, no. 1, p. 188, 2009.
- [91] R. E. Kellogg, “Second Triplet State of Anthracene,” *J. Chem. Phys.*, vol. 44, no. 1, p. 411, 1966.

- [92] C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, "Blue light-emitting organic electroluminescent devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 9, p. 799, 1990.
- [93] S.-K. Kim, B. Yang, Y. Ma, J.-H. Lee, and J.-W. Park, "Exceedingly efficient deep-blue electroluminescence from new anthracenes obtained using rational molecular design," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 28, p. 3376, 2008.
- [94] C.-L. Wu, C.-H. Chang, Y.-T. Chang, C.-T. Chen, C.-T. Chen, and C.-J. Su, "High efficiency non-dopant blue organic light-emitting diodes based on anthracene-based fluorophores with molecular design of charge transport and red-shifted emission proof," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 35, p. 7188, 2014.
- [95] J.-Y. Hu, Y.-J. Pu, F. Satoh, S. Kawata, H. Katagiri, H. Sasabe, and J. Kido, "Bisanthracene-Based Donor-Acceptor-type Light-Emitting Dopants: Highly Efficient Deep-Blue Emission in Organic Light-Emitting Devices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 14, p. 2064, 2014.
- [96] W.-J. Shen, R. Dodda, C.-C. Wu, F.-I. Wu, T.-H. Liu, H.-H. Chen, C. H. Chen, and C.-F. Shu, "Spirobifluorene-Linked Bisanthracene: An Efficient Blue Emitter with Pronounced Thermal Stability," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 5, p. 930, 2004.
- [97] J. Huang, J.-H. Su, X. Li, M.-K. Lam, K.-M. Fung, H.-H. Fan, K.-W. Cheah, C. H. Chen, and H. Tian, "Bipolar anthracene derivatives containing hole- and electron-transporting moieties for highly efficient blue electroluminescence devices," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 9, p. 2957, 2011.
- [98] M. Jurczok, P. Plaza, M. M. Martin, Y. H. Meyer, and W. Rettig, "Excited state relaxation paths in 9,9'-bianthryl and 9-carbazolyl-anthracene: a sub-ps transient absorption study," *Chem. Phys.*, vol. 253, no. 2-3, p. 339, 2000.
- [99] M.-X. Yu, J.-P. Duan, C.-H. Lin, C.-H. Cheng, and Y.-T. Tao, "Diaminoanthracene Derivatives as High-Performance Green Host Electroluminescent Materials," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 9, p. 3958, 2002.
- [100] B. M. Seo, J. H. Seo, J. H. Kim, J. S. Park, K. H. Lee, M. H. Park, S. S. Yoon, and Y. K. Kim, "Efficient orange-red organic light-emitting diodes using 9,10-bis[4-(di-4-tert-butylphenylamino)styryl] anthracene as a fluorescent orange-red emitter," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 22, p. 6214, 2010.
- [101] Q. Niu, Q. Zhang, W. Xu, Y. Jiang, R. Xia, D. D. C. Bradley, D. Li, and X. Wen, "Solution-processed anthracene-based molecular glasses as stable blue-light-emission laser gain media," *Org. Electron.*, vol. 18, p. 95, 2015.
- [102] B. Xu, H. Fang, Y. Dong, F. Chen, Q. Chen, H. Sun, and W. Tian, "Solid state emission enhancement of 9,10-distyrylanthracene derivatives and amplified spontaneous emission from a large single crystal," *New J. Chem.*, vol. 34, no. 9, p. 1838, 2010.

- [103] H. Bässler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study," *Phys. Status Solidi B*, vol. 175, no. 1, p. 15, 1993.
- [104] S. C. Tse, S. K. So, M. Y. Yeung, C. F. Lo, S. W. Wen, and C. H. Chen, "The role of charge-transfer integral in determining and engineering the carrier mobilities of 9,10-di(2-naphthyl)anthracene compounds," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 422, no. 4–6, p. 354, 2006.
- [105] M.-H. Ho, B. Balaganesan, and C. H. F. Chen, "Blue Fluorescence and Bipolar Transport Materials Based on Anthracene and Their Application in OLEDs," *Isr. J. Chem.*, vol. 52, no. 6, p. 484, 2012.
- [106] M.-H. Ho, Y.-S. Wu, S.-W. Wen, M.-T. Lee, T.-M. Chen, C. H. Chen, K.-C. Kwok, S.-K. So, K.-T. Yeung, Y.-K. Cheng, and Z.-Q. Gao, "Highly efficient deep blue organic electroluminescent device based on 1-methyl-9,10-di(1-naphthyl)anthracene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 25, p. 252903, 2006.
- [107] H. H. Fong, S. K. So, W. Y. Sham, C. F. Lo, Y. S. Wu, and C. H. Chen, "Effects of tertiary butyl substitution on the charge transporting properties of rubrene-based films," *Chem. Phys.*, vol. 298, no. 1–3, p. 119, 2004.
- [108] S. W. Culligan, A. C.-A. Chen, J. U. Wallace, K. P. Klubek, C. W. Tang, and S. H. Chen, "Effect of Hole Mobility Through Emissive Layer on Temporal Stability of Blue Organic Light-Emitting Diodes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 11, p. 1481, 2006.
- [109] Y.-J. Pu, A. Kamiya, K. Nakayama, and J. Kido, "Arylamino-9,10-diphenylanthracenes for organic light emitting devices," *Org. Electron.*, vol. 11, no. 3, p. 479, 2010.
- [110] N. Camaioni, F. Tinti, A. Degli Esposti, S. Righi, O. Usluer, S. Boudiba, and D. A. M. Egbe, "Electron and hole transport in an anthracene-based conjugated polymer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 5, p. 053302, 2012.
- [111] Z.-Q. Wang, C. Xu, W.-Z. Wang, L.-M. Duan, Z. Li, B.-T. Zhao, and B.-M. Ji, "High-color-purity and high-efficiency non-doped deep-blue electroluminescent devices based on novel anthracene derivatives," *New J. Chem.*, vol. 36, no. 3, p. 662, 2012.
- [112] R. Kim, S.-J. Yoo, E.-K. Kim, H. S. Yu, S. C. Shin, S.-K. Lee, S.-K. Kwon, and Y.-H. Kim, "New limb structured blue light emitting materials for OLEDs," *Dyes Pigments*, vol. 95, no. 2, p. 384, 2012.
- [113] M.-G. Shin, S. O. Kim, H. T. Park, S. J. Park, H. S. Yu, Y.-H. Kim, and S.-K. Kwon, "Synthesis and characterization of ortho-twisted asymmetric anthracene derivatives for blue organic light emitting diodes (OLEDs)," *Dyes Pigments*, vol. 92, no. 3, p. 1075, 2012.
- [114] J.-K. Bin and J.-I. Hong, "Efficient blue organic light-emitting diode using anthracene-derived emitters based on polycyclic aromatic hydrocarbons," *Org. Electron.*, vol. 12, no. 5, p. 802, 2011.
- [115] K.-R. Wee, W.-S. Han, J.-E. Kim, A.-L. Kim, S. Kwon, and S. O. Kang, "Asymmetric anthracene-based blue host materials: synthesis and

- electroluminescence properties of 9-(2-naphthyl)-10-arylanthracenes,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 4, p. 1115, 2011.
- [116] W. J. Jo, K.-H. Kim, H. C. No, D.-Y. Shin, S.-J. Oh, J.-H. Son, Y.-H. Kim, Y.-K. Cho, Q.-H. Zhao, K.-H. Lee, H.-Y. Oh, and S.-K. Kwon, “High efficient organic light emitting diodes using new 9,10-diphenylanthracene derivatives containing bulky substituents on 2,6-positions,” *Synth. Met.*, vol. 159, no. 13, p. 1359, 2009.
- [117] P. Zhang, W. Dou, Z. Ju, L. Yang, X. Tang, W. Liu, and Y. Wu, “A 9,9'-bianthracene-cored molecule enjoying twisted intramolecular charge transfer to enhance radiative-excitons generation for highly efficient deep-blue OLEDs,” *Org. Electron.*, vol. 14, no. 3, p. 915, 2013.
- [118] C.-J. Chiang, A. Kimyonok, M. K. Etherington, G. C. Griffiths, V. Jankus, F. Turksoy, and A. P. Monkman, “Ultra-high Efficiency Fluorescent Single and Bi-Layer Organic Light Emitting Diodes: The Key Role of Triplet Fusion,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 6, p. 739, 2013.
- [119] B. Kim, Y. Park, J. Lee, D. Yokoyama, J.-H. Lee, J. Kido, and J. Park, “Synthesis and electroluminescence properties of highly efficient blue fluorescence emitters using dual core chromophores,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 3, p. 432, 2013.
- [120] G. Mu, S. Zhuang, W. Zhang, Y. Wang, B. Wang, L. Wang, and X. Zhu, “Efficient blue organic light-emitting diodes based on triphenylimidazole substituted anthracene derivatives,” *Org. Electron.*, vol. 25, p. 9, 2015.
- [121] B. Balaganesan, W.-J. Shen, and C. H. Chen, “Synthesis of t-butylated diphenylanthracene derivatives as blue host materials for OLED applications,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, no. 30, p. 5747, 2003.
- [122] J. Ferguson, L. W. Reeves, and W. G. Schneider, “Vapor absorption spectra and oscillator strengths of naphthalene anthracene and pyrene,” *Can. J. Chem.*, vol. 35, no. 10, p. 1117, 1957.
- [123] J. B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*. London; New York: Wiley-Interscience, 1970.
- [124] D. S. Tarbell, H. R. Frank, and P. E. Fanta, “Studies on the Structure of Colchicine,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, no. 3, p. 502, 1946.
- [125] H. Walba and G. E. K. Branch, “The Absorption Spectra of Some N-Substituted p-Aminotriphenylmethyl Ions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 7, p. 3341, 1951.
- [126] E. G. G. Werner, “Synthesis of benzothiophenes,” *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, vol. 68, no. 6, p. 509, 2010.
- [127] H. Tanaka, K. Shizu, J. Lee, and C. Adachi, “Effect of Atom Substitution in Chalcogenodiazole-Containing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters on Radiationless Transition,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 6, p. 2948, 2015.
- [128] S. J. Strickler and R. A. Berg, “Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 4, p. 814, 1962.

- [129] R. Kersting, B. Mollay, M. Rusch, J. Wenisch, G. Leising, and H. F. Kauffmann, "Femtosecond site-selective probing of energy relaxing excitons in poly(phenylenevinylene): Luminescence dynamics and lifetime spectra," *J. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 7, p. 2850, 1997.
- [130] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, and B. Z. Tang, "Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 31, p. 5429, 2014.
- [131] Y. Hong, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, "Aggregation-induced emission," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, p. 5361, 2011.
- [132] C.-J. Zheng, W.-M. Zhao, Z.-Q. Wang, D. Huang, J. Ye, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, C.-S. Lee, and S.-T. Lee, "Highly efficient non-doped deep-blue organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 8, p. 1560, 2010.
- [133] L. Wang, Z.-Y. Wu, W.-Y. Wong, K.-W. Cheah, H. Huang, and C. H. Chen, "New blue host materials based on anthracene-containing dibenzothiophene," *Org. Electron.*, vol. 12, no. 4, p. 595, 2011.
- [134] M. Uejima, T. Sato, D. Yokoyama, K. Tanaka, and J.-W. Park, "Quantum yield in blue-emitting anthracene derivatives: vibronic coupling density and transition dipole moment density," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 27, p. 14244, 2014.
- [135] M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, and H. Kaji, "Enhancement of fluorescence in anthracene by chlorination: Vibronic coupling and transition dipole moment density analysis," *Chem. Phys.*, vol. 430, p. 47, 2014.
- [136] Y. Huang, X. Du, S. Tao, X. Yang, C.-J. Zheng, X. Zhang, and C.-S. Lee, "High efficiency non-doped deep-blue and fluorescent/phosphorescent white organic light-emitting diodes based on an anthracene derivative," *Synth. Met.*, vol. 203, p. 49, 2015.
- [137] S. Reineke and M. A. Baldo, "Room temperature triplet state spectroscopy of organic semiconductors," *Sci. Rep.*, vol. 4, 2014.
- [138] J. K. Park, K. H. Lee, S. Kang, J. Y. Lee, J. S. Park, J. H. Seo, Y. K. Kim, and S. S. Yoon, "Highly efficient blue-emitting materials based on 10-naphthylanthracene derivatives for OLEDs," *Org. Electron.*, vol. 11, no. 5, p. 905, 2010.
- [139] Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, and C. Adachi, "Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, p. 14706, 2012.
- [140] H. Wang, L. Xie, Q. Peng, L. Meng, Y. Wang, Y. Yi, and P. Wang, "Novel Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials-Thioxanthone Derivatives and Their Applications for Highly Efficient OLEDs," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 30, p. 5198, 2014.
- [141] J. Lee, K. Shizu, H. Tanaka, H. Nomura, T. Yasuda, and C. Adachi, "Oxadiazole- and triazole-based highly-efficient thermally activated delayed fluorescence emitters for organic light-emitting diodes," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 30, p. 4599, 2013.

- [142] T. Takahashi, K. Shizu, T. Yasuda, K. Togashi, and C. Adachi, "Donor-acceptor-structured 1,4-diazatriphenylene derivatives exhibiting thermally activated delayed fluorescence: design and synthesis, photophysical properties and OLED characteristics," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 3, p. 034202, 2014.
- [143] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, and C. Adachi, "Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 8, p. 083302, 2011.
- [144] D. Zhang, L. Duan, D. Zhang, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, and Y. Qiu, "Extremely low driving voltage electrophosphorescent green organic light-emitting diodes based on a host material with small singlet-triplet exchange energy without p- or n-doping layer," *Org. Electron.*, vol. 14, no. 1, p. 260, 2013.
- [145] D. Zhang, L. Duan, C. Li, Y. Li, H. Li, D. Zhang, and Y. Qiu, "High-Efficiency Fluorescent Organic Light-Emitting Devices Using Sensitizing Hosts with a Small Singlet-Triplet Exchange Energy," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 29, p. 5050, 2014.
- [146] S. Youn Lee, T. Yasuda, H. Nomura, and C. Adachi, "High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor-acceptor hybrid molecules," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 9, p. 093306, 2012.
- [147] H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, and C. Adachi, "Twisted Intramolecular Charge Transfer State for Long-Wavelength Thermally Activated Delayed Fluorescence," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 18, p. 3766, 2013.
- [148] B. Huang, Z. Yin, X. Ban, W. Jiang, Y. Dai, J. Zhang, Y. Liu, Y. Yang, and Y. Sun, "Thermally activated delayed fluorescence of N-phenylcarbazole and triphenylamine functionalised tris(aryl)triazines," *Dyes Pigments*, vol. 117, p. 141, 2015.
- [149] J. Nishide, H. Nakanotani, Y. Hiraga, and C. Adachi, "High-efficiency white organic light-emitting diodes using thermally activated delayed fluorescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 23, p. 233304, 2014.
- [150] C.-H. Chang, M.-C. Kuo, W.-C. Lin, Y.-T. Chen, K.-T. Wong, S.-H. Chou, E. Mondal, R. C. Kwong, S. Xia, T. Nakagawa, and C. Adachi, "A dicarbazole-triazine hybrid bipolar host material for highly efficient green phosphorescent OLEDs," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 9, p. 3832, 2012.
- [151] M. Kim, S. K. Jeon, S.-H. Hwang, and J. Y. Lee, "Molecular design of triazine and carbazole based host materials for blue phosphorescent organic emitting diodes," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 17, no. 20, p. 13553, 2015.
- [152] C. Han, Y. Zhao, H. Xu, J. Chen, Z. Deng, D. Ma, Q. Li, and P. Yan, "A Simple Phosphine-Oxide Host with a Multi-insulating Structure: High Triplet Energy Level for Efficient Blue Electrophosphorescence," *Chem. - Eur. J.*, vol. 17, no. 21, p. 5800, 2011.