

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Greta Bučytė

ŠVIOSOS KONVERSIJA DIFENIL- IR DIMESITILANTRACENO BINARINIUOSE
POLIMERINIUOSE SLUOKSNIUOSE

Magistrantūros studijų mokslo baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentė

Greta Bučytė

Leista ginti

2019 – 05 – 24

Darbo vadovas

dr. Steponas Raišys

Instituto atstovas

prof. Vincas Tamošiūnas

Vilnius 2019

Turinys

Santrumpų sąrašas	3
1. Įvadas	4
2. Literatūros apžvalga	5
2.1. Molekulių sužadintos būsenos	5
2.2. Šviesos konversija, sąlygota sensibilizuotos tripletinių eksitonų anihiliacijos.....	7
2.3. Šviesos konversijos našumas skirtingose terpėse	7
2.4. Fluorescencijos ir šviesos konversijos gesinimas	8
2.5. Sinergetinis efektas TTA-UC	10
2.6. Šviesos konversijos pritaikymas saulės celėse	10
3. TTA-UC bandinių ruošimo technologija	11
4. Eksperimentų metodikos	12
4.1. Emisijos spektrų matavimai.....	12
4.2. Fluorescencijos kvantinio našumo nustatymas integruojančios sferos metodu.....	13
4.3. Fluorescencijos kinetikų matavimai	15
4.4. Uždelstosios fluorescencijos ir fosforescencijos kinetikų matavimai	15
5. Tyrimo objektai	16
6. Rezultatai ir jų aptarimas.....	17
1 dalis– DPA ir DMA koncentracijos polimeriniuose sluoksniuose optimizavimas	17
2 dalis – Šviesos konversija binarėje dimesitil- ir difenilantraceno sistemoje	20
Išvados	25
Literatūra	26
Summary.....	29

Santrumpų sąrašas

$\langle \tau \rangle$ – vidutinė gyvavimo trukmė;

$^{\circ}\text{C}$ – laipsniai Celsijaus;

A – sugertis;

C – koncentracija;

DMA – dimesitilantracenas;

DPA – 9,10-difenilantracenas;

EP – eksitonų pernaša;

$F(\lambda)$ – spinduliuotės spektras;

IK – interkombinacinė konversija;

I_{th} – intensyvumo slenkstis;

L – liuminescencija;

L_a – žadinančios spinduliuotės integralas A konfigūracijoje;

L_b – žadinančios spinduliuotės integralas B konfigūracijoje;

L_c – žadinančios spinduliuotės integralas C konfigūracijoje;

P_b – bandinio išspinduliuotos šviesos integralas B konfigūracijoje;

P_c – bandinio išspinduliuotos šviesos integralas C konfigūracijoje;

PMMA – polimetilmetakrilatas;

PtOEP – platinos oktaetilporfirinas;

QY – kvantinis našumas (angl. *quantum yield*);

QY-UC – šviesos konversijos kvantinis našumas;

$S(\lambda)$ – spektrų sanklota;

S_0 – pagrindinis, nesužadintas lygmuo;

S_1, S_2, \dots, S_n – pirmoji, antroji, trečioji.. n-toji singuletinė sužadinta būseną;

TCSPS – laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodas (angl. *time-correlated single-photon counting*);

TEA – tripletinių eksitonų anihiliacija;

TED – tripletinių eksitonų difuzija;

TEEP – tripletinių eksitonų energijos pernaša;

TTA – tripletinė eksitonų anihiliacija;

TTA-UC – tripletinių eksitonų anihiliacija paremta šviesos konversija;

TEET – tripletinių eksitonų energijos pernaša;

λ_{ex} – sužadavimo bangos ilgi

1. Įvadas

Šviesos konversijos, kuri vyksta dėka sensibilizuotos tripletinių eksitonų anihiliacijos (angl. *photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation*, TTA-UC), metu iš mažesnės energijos fotonų yra generuojami didesnės energijos fotonai. TTA-UC sužadinimui užtenka nekoherentinės, santykinai mažo galios tankio šviesos ($\sim 10 \text{ mW/cm}^2$) [1], kas leidžia išnaudoti didesnio bangos ilgio, mažos energijos spinduliuotę, pavyzdžiui, saulės šviesą. Dėl šios priežasties TTA-UC sulaukia pasaulinio susidomėjimo dėl pritaikymo galimybių, pavyzdžiui, saulės celių bei organinių šviestukų našumui didinti, fotokatalizės reakcijoms inicijuoti, biologiniams objektams vaizduoti [2][3].

Šviesos konversijos kvantinis našumas tirpaluose siekia $\sim 30\%$, tuo tarpu kietoje polimerinėje matricoje našumas drastiškai sumažėja. Manoma, kad šis našumo sumažėjimas sluoksnyje atsiranda dėl pasireiškiančio singuletinių ir tripletinių eksitonų koncentracinio gesinimo. Sluoksnyje, esant didelei emiterio molekulių koncentracijai, eksitonai gali lengvai difunduoti iki nespindulinių centrų, pavyzdžiui, agregatų, kur relaksuoja neišspinduliuodami fotonų. Vienas iš būdų sumažinti agregaciją yra sluoksnių formavimas iš lydalo, tačiau dėl itin sparčios molekulių agregacijos ir riboto sluoksnių šaldymo greičio tik dalinai išsprendžia šią problemą. Kitas būdas pagerinti sluoksnių homogeniškumą yra sluoksnių tinkamumo padidėjimas įvedant kelis panašios molekulinės struktūros emiterius, dėl ko padidėja bendra sistemos entropija. Nepaisant to, kelių emiterių panaudojimas gali padidinti šviesos konversijos našumą dėl sinergijos efekto. Sinerginis efektas – reiškinys kuomet du atskiri veiksniai veikdami paraleliai duoda didesnę poveikį nei veikdami atskirai. Yra pavyzdžių kai tirpaluose naudojant du emiterius yra pasiekiamas sinergijos efektas, kurio dėka šviesos konversijos intensyvumas bei kvantinis našumas išauga [4]. Šiame darbe bus siekiama pagerinti polimerinių sluoksnių homogeniškumą panaudojant du emiterius, optimizuojant jų koncentraciją sluoksniuose bei patikrinti galimą sinergijos efektą, dėl ko, tikimasi, bus pagerintas šviesos konversijos kvantinis našumas.

Šio darbo tikslas yra ištirti šviesą konvertuojančių difenil- ir dimesitilantraceno binarinių polimerinių sluoksnių fotofizikines savybes ir nustatyti optimalias sąlygas šviesos konversijai vykti. Darbo tikslui pasiekti išsikelti tokie uždaviniai:

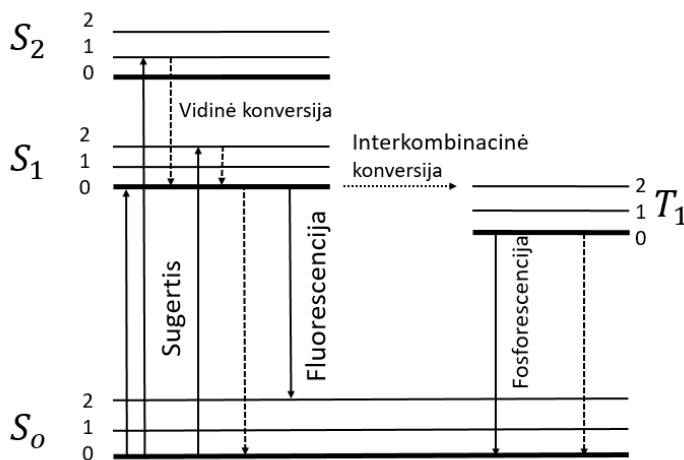
- pagaminti tyrimams reikalingus difenil- ir dimesitilantraceno sluoksnius legiruotus platinos oktaetilporfirinu polimetilmetakrilato matricoje;
- išmatuoti polimerinių sluoksnių fotoluminescencijos spektrus ir apskaičiuoti šviesos konversijos kvantinį našumą;

- išmatuoti sluoksnių fluorescencijos ir uždelstosios fluorescencijos kinetikas plačiame intensyvumų ir laikų intervale;
- atlikti gautų duomenų analizę, patikrinti ar sinergijos efektas yra galimas kietame polimere.

2. Literatūros apžvalga

2.1. Molekulių sužadintos būsenos

Elektroniniai šuoliai organinėse molekulėse vyksta tarp pagrindinių elektroninių lygmenų bei juos papildančių virpesinių lygmenų, pastarieji atsiranda dėl molekulės atomų virpesių aplink pusiausvyros tašką, o šių šuolių energija yra daug mažesnė už elektroninių šuolių. Norint suprasti vyksmus tarp energijos lygmenų dažniausiai yra pasitelkiama principinė Jablonskio diagrama (1 pav.). Joje elektroniniai lygmenys yra žymimi $S_0, S_1, S_2, \dots, S_n$, kur būseną S_0 atitinka nesužadintą lygmenį, $S_0, S_1, S_2, \dots, S_n$ yra sužadinti elektroniniai lygmenys.



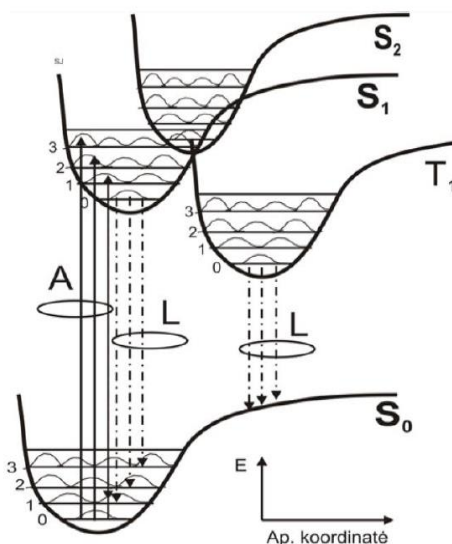
1 pav. Molekulių spindulinių ir nespindulinių šuolių Jablonskio diagrama. Adaptuota pagal [5]

Šviesa yra sugerama elektronui pereinant į pirmąjį sužadintą lygmenį arba į aukštesnius sužadintus lygmenis, iš kurių per $\sim 10^{-12}$ s sužadintasis relaksuoja į S_1 lygmenį, toks procesas vadinamas vidine konversija. Šuolis iš pirmojo sužadinto singuletinio lygmens į pagrindinį nesužadintą lygmenį yra vadinamas fluorescencija (1 pav.). Išfluorescuotų fotonų energija yra mažesnė nei sugertų, nes dalis energijos yra prarandama perduodant ją atomų svyravimams sužadinti.

Įprastai optiškai sužadinus molekulę elektrono sukiny nepadidėja, tačiau kartais elektrono

sukinys gali pasisukti į priešingą pusę ir užimti tripletinę būseną T_1 . Perėjimas iš singuletinio lygmens į tripletinį vadinamas interkombinacine konversija. Toks sužadinimas vyksta kur kas lėčiau, o emisija iš T_1 vadinama fosforescencija, kuri pasislinkusi į raudonąją spektro sritį [6].

Geriau suprasti apie fotofizikinius procesus molekulinuose dariniuose padeda potencinės energijos paviršiaus vaizdinys, kuris parodo kaip priklauso elektronų potencinė energija nuo atomų koordinatė. Dažniausiai yra pasirenkama viena apibendrinta koordinatė, kurios kryptimi fotoreakcijų metu potencinės energijos kitimas yra didžiausias (2 pav.). Tokia vaizdavimo sistema remiasi Borno ir Openhaimerio (*M. Born, J.R. Oppenheimer*) kvantmechaniniu artiniu, kuris teigia, kad elektrono masė yra daug mažesnė už branduolio ir jo judėjimas yra daug spartesnis, tuomet galima laikyti, kad atomo branduolių kuriamas laukas stacionarus. Šuolio momento kvadratas aprašo sužadinimo ir relaksacijos tikimybę [7].

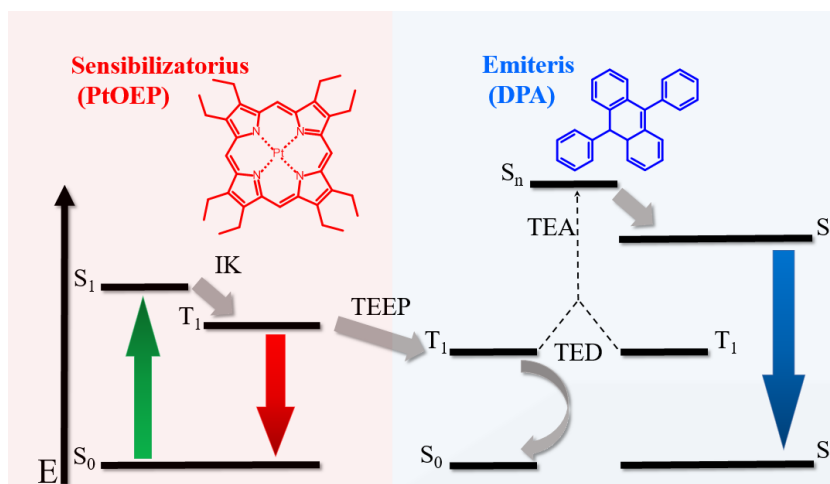


2 pav. Molekulės potencinės energijos schema elektronų būsenoms: S_0 , S_1 , S_2 ir T_1 . Adaptuota pagal [7]. A – sugertis; L – liuminescencija.

Kadangi branduoliai virpa apie pusiausvyros padėtį, jų energijos priklausomybę galima nusakyti kvantinio osciliatoriaus artiniu, iš čia išvedama parabolinė elektrono energijos priklausomybė nuo atstumo. Horizontalios linijos žymi branduolių virpesines būsenas, o šuoliai tarp jų yra nusakomi Franko ir Kondo principu (2 pav.). Yra teigiama, kad elektroninio šuolio metu branduolių koordinatės nekinta, yra leistini tik vertikalūs elektroniniai šuoliai [8]. Intensyviausi šuoliai iš pagrindinės į sužadintos būsenos virpesinį lygmenį bus tuomet, kai šių lygmenų banginių funkcijų sanklota yra didžiausia. Molekulių sugerties ir liuminescencijos spektriniai skirstiniai gali nusakyti atomų struktūrinį persiskirstymą esant optiniam sužadinimui.

2.2. Šviesos konversija, sąlygota sensibilizuotos tripletinių eksitonų anihiliacijos

Sensibilizuotos tripletinių eksitonų anihiliacijos, sąlygotos šviesos konversijos (TTA-UC), principinė energetinė diagrama pavaizduota 3 paveikslėlyje. Tripletinių eksitonų sensibilizatoriaus vaidmenį atlieka platinos oktaetilporfirinas (PtOEP), tripletinių eksitonų akceptorius – difenilantracenas (DPA). Sensibilizatorius reikalingas užtikrinti efektyvią šviesos sugertį ir tripletinių eksitonų generaciją. Sensibilizatoriui sugėrus žalią šviesą, vyksta efektyvi interkombinacinė konversija (IK) iš singuletinės būsenos į tripletinę. Iš sensibilizatoriaus tripletinės būsenos sužadinimas gali relaksuotis spinduliniu būdu (fosforescencija) arba gali įvykti pernaša iš sensibilizatoriaus tripletinės būsenos į anihiliatoriaus tripletinę būseną (TEEP). Norint kad įvyktų TEEP, anihiliatoriaus tripletinės būsenos energija turi būti mažesnė nei sensibilizatoriaus tripletinės būsenos energija. Tuomet tripletiniai eksitonai emiteryje difunduoja per bandinį ir nudifundavę iki gesiklio gali relaksuotis nespinduliniu būdu arba pasiekti kitą tokį pat eksitoną ir anihiliuoti netampriuo dūžių metu. Įvykus tripletinių eksitonų anihiliacijai (TEA) sužadinimas pasiekia S_n lygmenį, iš kurio relaksuoja į S_1 būseną. Iš emiterio S_1 būsenos relaksuoja spinduliniu būdu sukeldamas uždelstąją fluorescenciją.

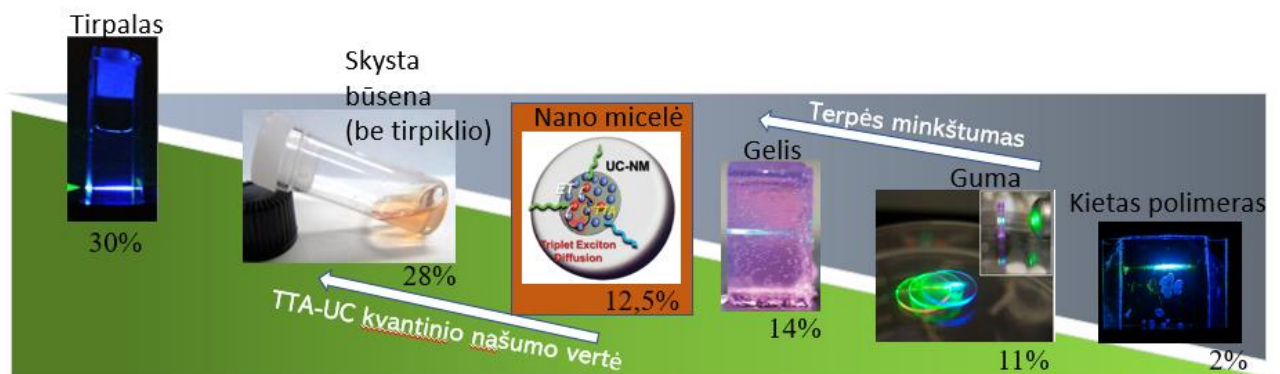


3 pav. Tripletinių eksitonų anihiliacijos energetinė diagrama vaizduojanti vyksmus tarp lygmenų. Diagramoje esantys sutrumpinimai: IK – interkombinacinė konversija, TEEP – tripletinių eksitonų energijos pernaša, TED – tripletinių eksitonų difuzija, TEA – tripletinių eksitonų anihiliacija. Adaptuota pagal [9].

2.3. Šviesos konversijos našumas skirtingose terpėse

Šviesos konversijos reiškinį galima stebėti įvairiose terpėse nuo tirpalo iki kietos matricos. Tirpaluose šviesos konversija yra efektyvi, jos kvantinis našumas siekia ~30 % [10], skystoje būsenoje be tirpiklio pasiekiamas 28 % našumas [11], gelyje 14 % [12], gumoje 11 % [13], tuo tarpu

kietoje matricoje tik ~2 % [14]. Egzistuoja bendra tendencija, kad didinant terpės kietumą šviesos konversijos kvantinis našumas mažėja (4 pav.). Našumo sumažėjimo priežastys siejamos su prastėjančia molekulių difuzija ir didėjančiu tripletinių eksitonų gesinimu. Tačiau keičiant medžiagų sandaros savybes, gamybos technologinius parametrus galima padidinti šviesos konversijos kvantinį našumą. Vienas iš būdų yra padidinti konversijos kvantinį našumą yra įterpti singuletinių eksitonų gaudyklės į konvertuojantį sluoksnį [15]. Kitas būdas formuoti kitokius darinius, tokius kaip nano micelės, taip šviesos konversijos kvantinį našumą galima padidinti iki ~ 12,5 % [16]



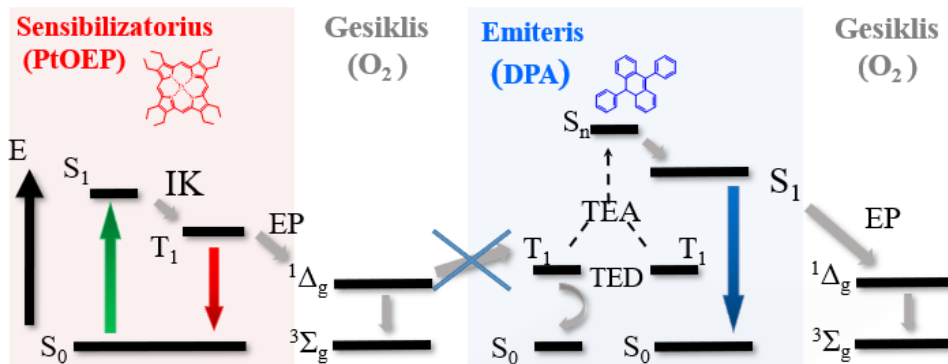
4 pav. Kvantinio našumo priklausomybė nuo terpės minkštumo. Adaptuota pagal [9] –[15].

2.4. Fluorescencijos ir šviesos konversijos gesinimas

Fluorescencijos bei šviesos konversijos kvantiniam našumui įtakos gali turėti įvairūs veiksniai, pavyzdžiui, molekulinis deguonis ar priemaišos, kurie veikia kaip tripletinių eksitonų gaudyklės, ar koncentracinis gesinimas.

Fluorescencijos ir fosforescencijos intensyvumo sumažėjimą gali lemti į sluoksnius įsiterpęs molekulinis deguonis. Molekulinis deguonis gali gesinti sensibilizatoriaus ir anihiliatoriaus tripletinius eksitonus sugerdamas jų energiją (5 pav.). Fosforescencijos gesinimas gali būti aprašytas Šterno-Volmerio (*Stern-Volmer*) lygtimi, kurioje intensyvumo sumažėjimas tiesiogiai proporcingas deguonies koncentracijai [17]. Sumažinus deguonies kiekį iki minimalaus, galima pasiekti efektyvesnę sensibilizuotą tripletinių eksitonų anihiliaciją.

Priemaišos, susidarančios cheminės sintezės metu (medžiagos įprastai nėra 100% grynos), taip pat gali veikti kaip tripletinių eksitonų gaudyklės. Tripletinių eksitonų gyvavimo trukmė yra ilga, todėl jiems yra lengviau pasiekti priemaišas, defektus, kurie veikia kaip nespinduliniai kanalai ir mažina fluorescencijos našumą.



5 pav. TTA-UC supaprastinta Jablonskio diagrama, kai sistemoje yra molekulinis deguonis. Adaptuota pagal [17].

Fluorescencijos našumą gali mažinti koncentracinis gesinimas, kuomet didinant medžiagos koncentraciją, mažėja jos intensyvumas. Esant didesnei medžiagos koncentracijai yra didesnė tikimybė molekulėms jungtis į agregatus. Dėl šių priežasčių gali susidaryti nespinduliniai kanalai, o esant didelei medžiagos koncentracijai, atstumai tarp molekulių nedideli, todėl yra tikimybė, jog molekulė, sugėrusi fotoną, jį perspinduliuos arba įvyks Fiorsterio pernaša. Sužadinimas judėdamas medžiaga pasieks nespindulinius kanalus – priemaišas ar agregatus ir relaksuos nespinduliniu būdu. Perspinduliavimas yra išspinduliuoto fotono sugertis kitoje molekulėje. Tai įvyksta kai vienos molekulės spinduliuotės spektras ($F(\lambda)$) persikloja su kitos molekulės sugerties spektru ($A(\lambda)$). Toks sugerties efektyvumas atitinka spektrų sanklotą $S(\lambda)$, kuri išreiškiama taip:

$$S(\lambda) = \int F(\lambda) A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (1)$$

Perspinduliavimas iškraipo organinių medžiagų fluorescencijos spektrus. Šie perspinduliavimo vyksmai gali pasireikšti dideliems atstumams (siekia kelis nano metrus), o fotonas vietoj to, kad paliktų junginį, sukuria kitą sužadimą [7]. Singuletinių eksitonų pernaša taip pat gali būti ir nespindulinė, t.y. - Fiorsterio pernaša, kuri vyksta dėl dipolių Kuloninės sąveikos [18]. Tačiau kaip ir perspinduliavimas reikalauja molekulių sugerties ir fluorescencijos spektrų sanklotos. Energija perduodama sąveikaujant sužadintos molekulės dipoliui su sugeriančios molekulės dipoliu, tokia pernaša yra koherentinė. Pernašos sparta priklauso nuo atstumo tarp sužadintos bei nesužadintos molekulių minus šeštuoju laipsniu - R^{-6} . Taip yra dėl to, kad sužadintos molekulės elektrinio lauko stipris priklauso R^{-3} dėsnium, o energiją gaunančios molekulės indukuotasis dipolis priklauso taip pat R^{-3} dėsnium nuo atstumo [19]. Tokiu būdu sužadimo energija pereina nuo vienos molekulės prie kitos ir gali pasiekti priemaišą ar agregatą ir relaksuoti nespinduliniu būdu. Tikimybė įvykti šiam reiškiniai priklauso nuo priemaišų bei pačios medžiagos koncentracijos. Kuo didesnė priemaišų bei medžiagos koncentracija tuo didesnė tikimybė sužadimui pakliūti į nespindulinį kanalą ir tokiu būdu padidinti fluorescencijos gesinimą.

2.5. Sinergetinis efektas TTA-UC

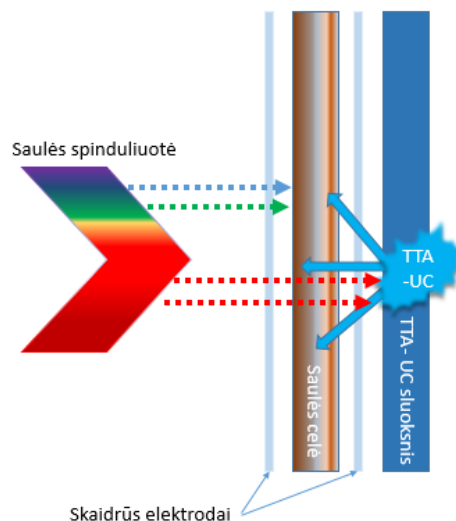
Sinergetinis efektas – reiškinyms kuomet du atskiri veiksniai veikdami paraleliai duoda didesnį poveikį nei veikdami atskirai. Sinergetinis efektas šviesos konversijoje stebėtas keliose sistemose: Panaudojus rubreną kaip anihiliatorių ir du skirtingos energijos paladžio porfirinus pademonstruotas TTA-UC našumo išaugimas [20]. Skirtingos energijos sensibilizatoriai užtikrina intensyvią plačią šviesos sugertį, kuomet efektyviau užpildomas tripletinis lygmuo ir padidėja sistemos našumas. Kitas šviesą konvertuojančios sistemos sinergijos pavyzdys pademonstruotas sumaišant du skirtingus akceptorius: difenilantracena ir difenilisobenzofurana su platinos oktaetilporfirino sensibilizatoriumi. Tokioje sistemoje sinergetinis efektas vyksta tarp skirtingų akceptorių tripletinių eksitonų. Pastebėta, jog binarėje sistemoje sumaišius tirpale vieną sensibilizatorių su dviem akceptoriais šviesos konversijos intensyvumas yra didesnis nei šviesą konvertuojančių sistemų su pavieniais akceptoriais TTA-UC intensyvumų suma [4].

2.6. Šviesos konversijos pritaikymas saulės celėse

Šoklio ir Kaizerio (*Shockley-Queisser*) modelis sako, kad saulės celės efektyvumas yra ribojamas aktyviosios medžiagos draustinės juostos tarpo. Kai yra sugeriami didesnės energijos fotonai nei draustinės juostos tarpas, vyksta termalizacija, o kai fotonai yra mažesnės energijos - sugertis negalima. Taip neišnaudojama visa saulės spinduliuojama energija, kadangi puslaidininkinės medžiagos negali sugerti viso saulės spinduliuojamo spektro arba yra per daug sudėtinga gamavimo technologija tam padaryti (pvz. formuojant tandemines struktūras). Organinių puslaidininkinių technologija dėl savo medžiagų gausos ir gamybos paprastumo tampa patraukli alternatyva sprendžiant šią problemą. Sensibilizuota šviesos konversija, paremta tripletinių eksitonų anihiliacija, dėl savo ganėtinai pigios technologijos ir paprastumo galėtų būti naudojama saulės celių našumui gerinti. Šviesos konversija leidžia mažesnės energijos fotonus konvertuoti į didesnės energijos, kurie jau gali būti efektyviai sugeriami saulės celėje (6 pav.), ir tokiu būdu didinti saulės celės efektyvumą. Yra stengiamasi šviesos konversijos efektyvumą pagerinti bei vystyti technologijas, kurios būtų suderinamos su jau esamomis saulės celių technologijomis.

Viena pirmųjų saulės celių su integruotu TTA-UC sluoksniu (a-Si:H/TTA-UC) buvo pagaminta 2012 m. silicio technologijos pagrindu *W. Schmidt* grupėje [22]. Tokios saulės celės efektyvumas padidėjo vos ~0,2 %, tačiau pritaikius galinius reflektoriais saulės celėje išorinis kvantinis našumas jau pagerintas iki ~2 % [23]. TTA-UC taip pat galima lengvai integruoti į organinę ar hibridinę saulės celių technologiją. 2016 m. buvo pagaminta dažais sensibilizuota fotoelektrocheminė saulės celė, kurioje pasitelkus TTA-UC ir išnaudojus mažos energijos fotonus

fotosrovė buvo pagerinta 35 % [24]. Taigi, tikimasi, kad tolimesnis TTA-UC technologijos tobulinimas leis gerokai padidinti saulės celių efektyvumą.



6 pav. Principinė saulės celės schema su našumą gerinančiu TTA-UC sluoksniu. Adaptuota pagal [21].

3. TTA-UC bandinių ruošimo technologija

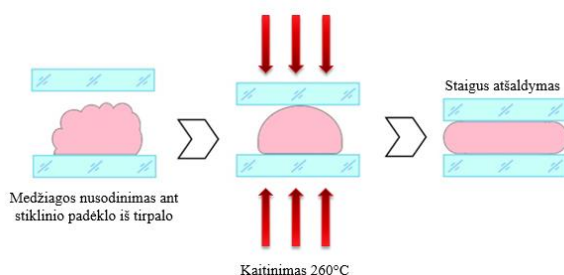
Šviesą konvertuojantys sluoksniai sudaryti iš polimetilmetakrilato (PMMA), difenilantraceno(DPA) ir/arba dimezitolantreno (DMA) bei platinos oktaetilporfirino (PtOEP) buvo gaminami hermetinėse azoto atmosferos kamerosose (angl. *glovebox*), esančiose Fotonikos ir nanotechnologijų instituto švariose patalpose (7 pav.).



7 pav. Fotonikos ir nanotechnologijų instituto Organinės optoelektronikos grupės laboratorijoje (ISO7 klasės švarios patalpos) esančios kameros su azoto atmosfera.

8 paveikslėlyje pateikta principinė bandinių gaminimo schema. Pirmiausia pagaminami tolueno tirpalai su polimero/emiterio/sensibilizatoriaus mišiniu esant skirtingoms emiterio koncentracijoms. Tuomet paruošiami naudojimui stikliniai padėkliukai. Siekiant sumažinti priemaišų

skaičių ir pašalinti organinių medžiagų pėdsakus ant stiklinių padėkliukų jie yra mechaniškai nuvalomi acetonu arba izopropanoliu ir plaunami ultragarsinėje vonelėje 55°C temperatūroje 20 minučių naudojant *Helmanex* ploviklį [25]. Po to padėkliukai kelis kartus išskalaujami distiliuotu vandeniu ir papildomai valomi deguonies plazma 5 min. Nuvalyti stikliniai padėkliukai įkeliami į azoto kameras ir ant jo paliejami paruošti tolueno tirpalai. Palieti sluoksniai paliekami ant kaitinimo plytelės, kad išgaruotų tirpiklis (200°C, ~ 60-360 min.). Tirpikliui išgaravus ant viršaus yra uždedamas antras stiklinis padėklas. Tuomet naudojant karštą presą (angl. *hotpress*) 260°C bandinys yra suslegiamas. Po 2 minučių bandinys yra greitai atšaldomas padedant jį ant metalinio darbatalio. Jei bandiniai gaunasi nehomogeniški ir neskaidrūs buvo atliekamas pakartotinas atkaitinimas. Norint užtikrinti apsaugą nuo deguonies, bandiniai, kurie buvo pagaminti azoto atmosferoje, buvo inkapsuliuojami su epoksidiniais klijais.



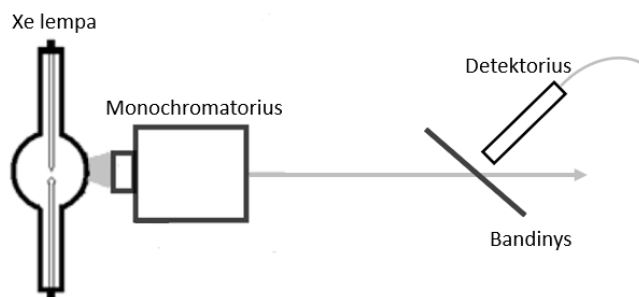
8 pav. TTA-UC bandinių gamybos principinė schema.

4 Eksperimentų metodikos

Atlikti fluorescencijos, fosforescencijos ir uždelstosios fluorescencijos matavimai stacionariomis ir nestacionariomis žadinimo sąlygomis bei nustatytas konversijos našumas. Fluorescencijos našumas nustatytas integruojančios sferos metodu. Emisijos spektrai matuojami didelio jautrio, dinaminio diapazono ir spektrinės skyros spektrometru (*Hamamatsu*). Fluorescencijos gesimo trukmės yra įvertinamos naudojantis laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo sistema (*PicoQuant*). Uždelstosios fluorescencijos bei fosforescencijos dinamikos matuojamos naudojant laikinio vėlinimo *iCCD* kamerą (*Andor iStar*).

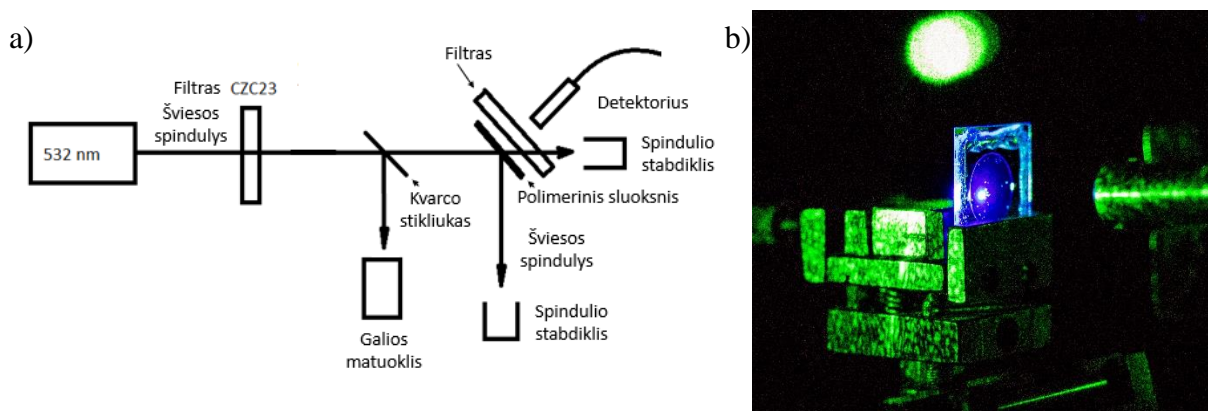
4.1. Emisijos spektrų matavimai

Bandinių fluorescencijos spektrams registruoti naudojamas daugiakanalis spektrinis analizatorius PMA (*Hamamatsu*), kai žadinimui buvo naudojama ksenono lempa su monochromatoriumi išskiriant norimą bangos ilgį. Emiterio singuletinei būsenai sužadinti buvo naudojama $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm šviesa. Principinė matavimų schema pateikta 9 paveikslėlyje.



9 pav. Fluorescencijos matavimo stendo principinė schema.

Bandinių šviesos konversijos spektrams registruoti buvo naudojamas tas pats daugiakanalis spektrinis analizatorius PMA (*Hamamatsu*), tačiau sužaditimui į sensibilizatoriaus Q juostą naudojamas žalias (532 nm) puslaidininkinis lazeris [26]. Principinė šio matavimo schema pateikta 10 pav. a) paveikslėlyje, o 10 pav. b) pavaizduota kaip atrodo bandinys matavimų metu. Filtras CZC23 naudojamas nufiltruoti nereikalingus bangos ilgius ir praleisti tik 532 nm. Galios matuokliu yra matuojama galia ir stebimas lazerinio diodo stabilumas.



10 pav. a) Uždelstosios fluorescencijos matavimo principinė schema, b) bandinio, bandinių laikiklio, stovelio, detektoriaus bei lazerio spindulio atspindžio nuotrauka matavimų metu.

4.2. Fluorescencijos kvantinio našumo nustatymas integruojančios sferos metodu

Fluorescencijos kvantinis našumas (angl. *Quantum yield*, QY) apibrėžiamas kaip išspinduliuotų ir sugertų fotonų skaičiaus santykis. Dažniausiai kvantinis našumas yra nustatomas dviem būdais:

- palyginamuoju,
- absoliutiniu.

Praktikoje palyginamasis metodas dažniau yra naudojamas tirpalų kvantiniam našumui nustatyti. Tirpalo liuminescencijos intensyvumas yra lyginamas su etaloninės medžiagos žinomu liuminescencijos intensyvumu ir tuomet apskaičiuojamas kvantinis našumas žinant etaloninės medžiagos našumą. Šis metodas yra nepatikimas sluoksnių našumui nustatyti, kadangi spinduliuotės pasiskirstymas tokiuose bandiniuose dažnai nėra izotropinis. Dėl šios priežasties šiame darbe yra naudojamas absoliutinis integruojančios sferos kvantinio našumo matavimo metodas.

Norint apskaičiuoti absoliutinį kvantinį našumą yra atliekami trys matavimai (11 pav.):

- A – tuščios sferos. Registruojamas žadinančios spinduliuotės spektras, šio spektro integralas yra žymimas L_a (kur L kiekvienoje konfigūracijoje atitinka žadinančios spinduliuotės spektro integralą).
- B – kai bandinys yra sferoje, tačiau žadinantis spindulys pataiko į sferos sienelę. Užregistruojama žadinančios spinduliuotės spektras ir apskaičiuojamas jo integralas L_b ir bandinio išspinduliuotas - P_b
- C – kai žadinantis spindulys nukreiptas į bandinį. Nustatoma L_c ir P_c .

Spinduliuotės dalis, kurią sugeria bandinys, yra žymima A , nuo bandinio atsispindėjusi ir bandinį praėjusi spinduliuotės dalis yra $1-A$. Egzistuoja sąryšis:

$$L_c = L_b(1 - A), \quad (2)$$

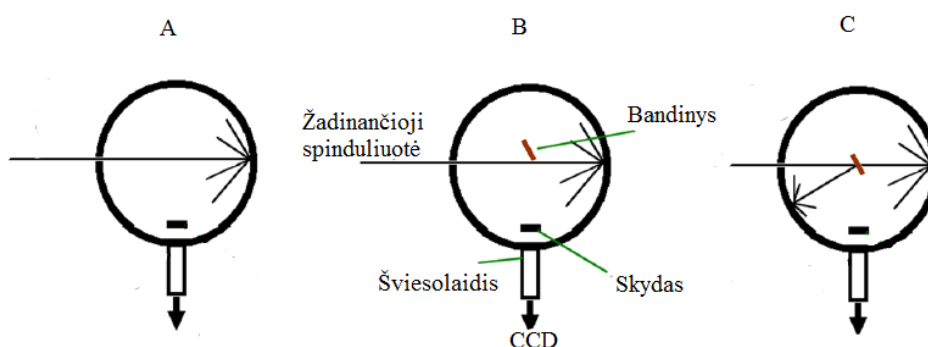
Iš (2) formulės išsireiškiame A :

$$A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right). \quad (3)$$

Išraiška kvantiniam našumui apskaičiuoti:

$$QY = \frac{P_c - P_b(1-A)}{AL_a}, \quad (4)$$

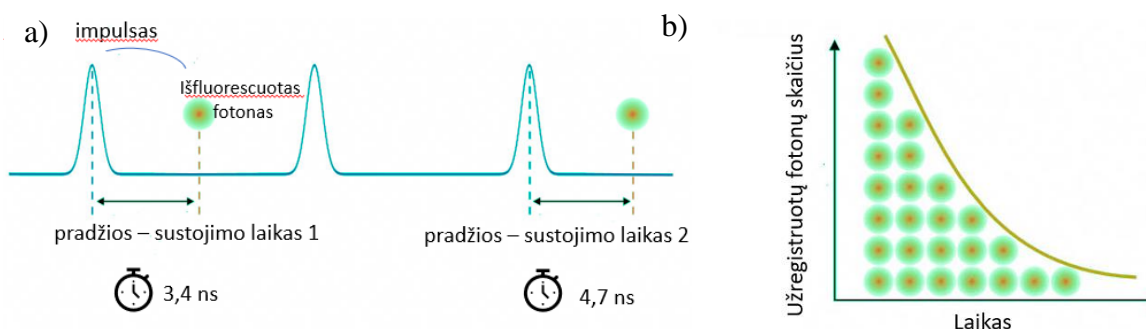
kur P kiekvienoje konfigūracijoje žymimas bandinio liuminescencijos spektro integralas [27].



11 pav. Kvantinio našumo matavimo A, B ir C konfigūracijos.

4.3. Fluorescencijos kinetikų matavimai

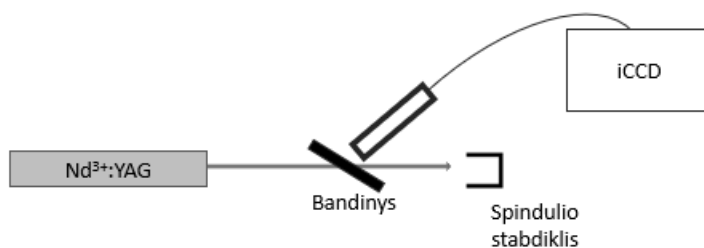
Fluorescencijos gesimas laike nustatytas laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu (angl. *time-correlated single-photon counting*, TCSPC). Fluorescencija bandinyje yra žadinama pasikartojančiais trumpais lazerio impulsais, kurių bangos ilgis 375 nm. Laiko skirtumas tarp sužadavimo ir emisijos yra skaičiuojamas pasitelkiant įtampos į laiką keitiklį (12a pav.). Įtampos augimas vyksta tol, kol yra detekuojamas išfluorescuotas fotonas ir tuomet įtampos augimas sustabdomas. Gautos vertės yra perduodamos daugiakanaliui analizatoriui, kuris suskirsto duomenis į intervalus pagal amplitudę ir susumuoja užregistruotus fotonus atitinkamiems laiko intervalams. Taip yra gaunama išfluorescuotų fotonų skaičiaus priklausomybė nuo laiko (12b pav.). Fluorescencijos intensyvumo kitimas laike yra pateikiamas histogramos pavidalu. Eksperimentas yra tęsiamas tol, kol histogramos viršūnė pasiekia 10 000 užregistruotų fotonų. Teisingai fluorescencijos kinetikai išmatuoti buvo registruojama tik 1 % fluorescencijos signalo žadinimo signalų atžvilgiu.



12 pav. TCSPC matavimų principinė schema. a) laiko nustatymas tarp sužadavimo ir emisijos, b) fluorescencijos intensyvumo kitimo laike histograma. Adaptuota pagal [28]

4.4. Uždelstosios fluorescencijos ir fosforescencijos kinetikų matavimai

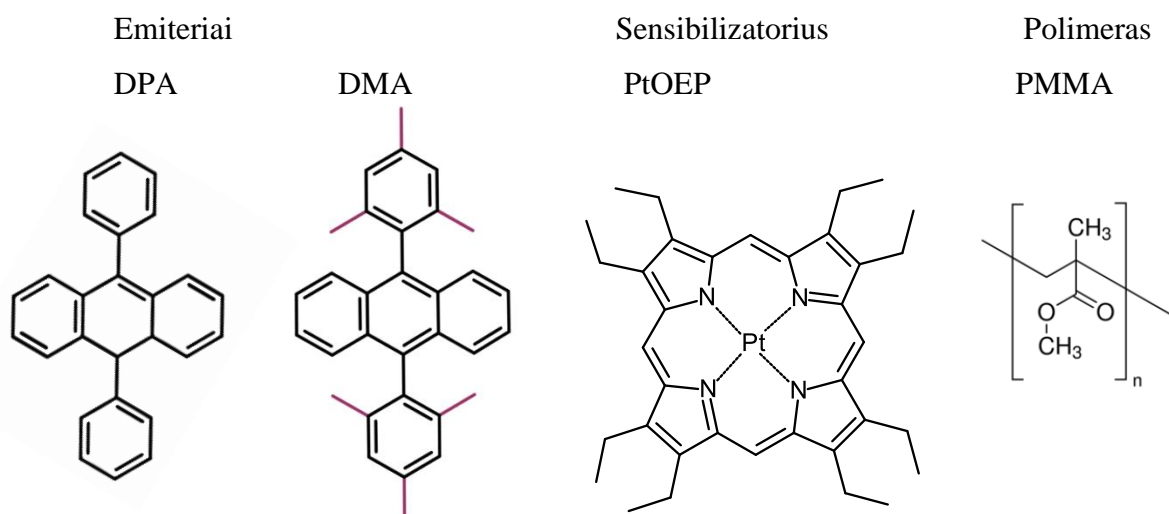
Bandinių uždelstosios fluorescencijos ir fosforescencijos kinetikos išmatuotos sustiprinto intensyvumo CCD kamera (*New iStar iCCD*, Andor). Žadinimui naudotas nanosekundinis (lazerio impulso trukmė - 5 ns) Nd³⁺:YAG lazeris (*Ekspla*) pasirenkant 532 nm bangos ilgį. 13 paveikslėlyje parodyta principinė matavimo schema. Matavimų metu yra keičiamas laiko tarpas tarp žadinimo impulso iki registravimo. Taip pat matavimo metu tolygiai didinama registravimo trukmė, kas leidžia registruoti silpnesnius signalus ir tokiu būdu praplėsti dinaminį diapazoną. Gauti rezultatai pateikiami kaip spektrų rinkinys, kuriame tam tikru laiko momentu yra išmatuojamas emisijos spektras. Toks matavimo būdas leidžia registruoti bandinio spinduliavimo laikinę dinamiką nuo 2 ns iki 0,2 s.



13 pav. Fluorescencijos ir fosforescencijos kinetikų matavimo su iCCD kamera principinė matavimo schema.

5. Tyrimo objektai

Tyrimui pasirinkti du emiteriai: 9,10-difenilantracenas (DPA) ir jo išvestinis darinys - 9,10-dimesitilantracenas (DMA). Tripletinių eksitonų sensibilizatoriumi pasirinktas platinos oktaetilporfirinas (PtOEP) (14 pav.). DMA buvo susintetintas P. Adomėno vadovaujamoje mokslinėje grupėje Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, Fotonikos ir nanotechnologijų institute. DPA pirktas iš *TCI chemicals*, PtOEP ir PMMA pirkti iš *Sigma-Aldrich*. Visos optiškai aktyvios medžiagos buvo papildomai išgrynintos sublimacijos būdu. Tyrimams buvo pagamintos trys serijos polimerinių sluoksnių, sudarytų iš: DPA/PMMA/PtOEP, DMA/PMMA/PtOEP ir DPA:DMA/PMMA/PtOEP, keičiant emiterių koncentracijas. 1-serija: naudojamas DPA kaip emiteris, keičiant jo koncentraciją nuo 5 iki 90 % masės atžvilgiu; 2-serija: naudojamas DMA kaip emiteris, keičiant jo koncentraciją nuo 5 iki 80 % masės atžvilgiu ir 3-serija: naudojami DMA ir DPA emiteriai keičiant jų tarpusavio santykį nuo 1 iki 9 (bendra junginių koncentracija 40 %). PtOEP koncentracija buvo išlaikoma pastovi 0,01 % bendros masės atžvilgiu.

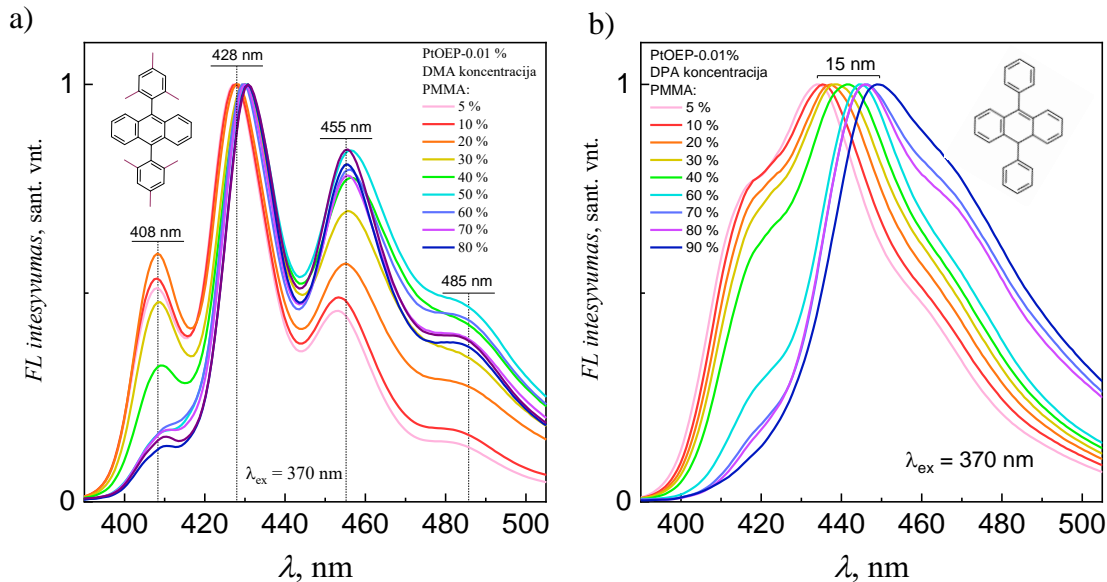


14 pav. Tyrimams naudotų molekulių struktūrinės formulės.

6. Rezultatai ir jų aptarimas

1 dalis– DPA ir DMA koncentracijos polimeriniuose sluoksniuose optimizavimas

Pirmoje dalyje tiriamos šviesą konvertuojančios sistemos su panašios molekulinės struktūros emiteriais dimesitil- ir difenilantracenu. 15a pav. pateikti dimesitilantraceno (DMA) bandinių fluorescencijos spektrai žadinant jų singuletinę būseną su 370 nm bangos ilgiu. Juose virpesiniai pakartojimai yra ryškesni nei sluoksniuose su difenilantracenu (15b pav.), kadangi DMA molekulėje yra metil grupės, kurios apsunkina mesitil grupės sukimašį, todėl stebimos ryškios smailės ties 408 nm, 428 nm, 455 nm bei 485 nm.. Tuo tarpu DPA fluorescencijos spektrai yra tolydesni, kadangi fenilai 9,10 pozicijose gali laisviau sukstis, taip perklojant didesnę energijų ruožą. Abiejose sistemose didinant DMA (15a pav.) bei DPA (15b pav.) koncentracijas bandiniuose yra stebimas, atitinkamai, ~5 nm bei ~13 nm poslinkis į raudonąją spektro pusę, ilgabangio krašto augimas ir trumpabangio krašto mažėjimas. Toks trumpabangio krašto mažėjimas atsiranda dėl reabsorbcijos. Didinant molekulių skaičių polimere mažėja atstumai tarp molekulių ir didėja reabsorbcijos tikimybė, daugiau sužadavimo gali būti reabsorbuojama, o molekulių jungimasis į didesnius agregatus nulemia spektrinį poslinkį į ilgesnių bangų pusę [7].

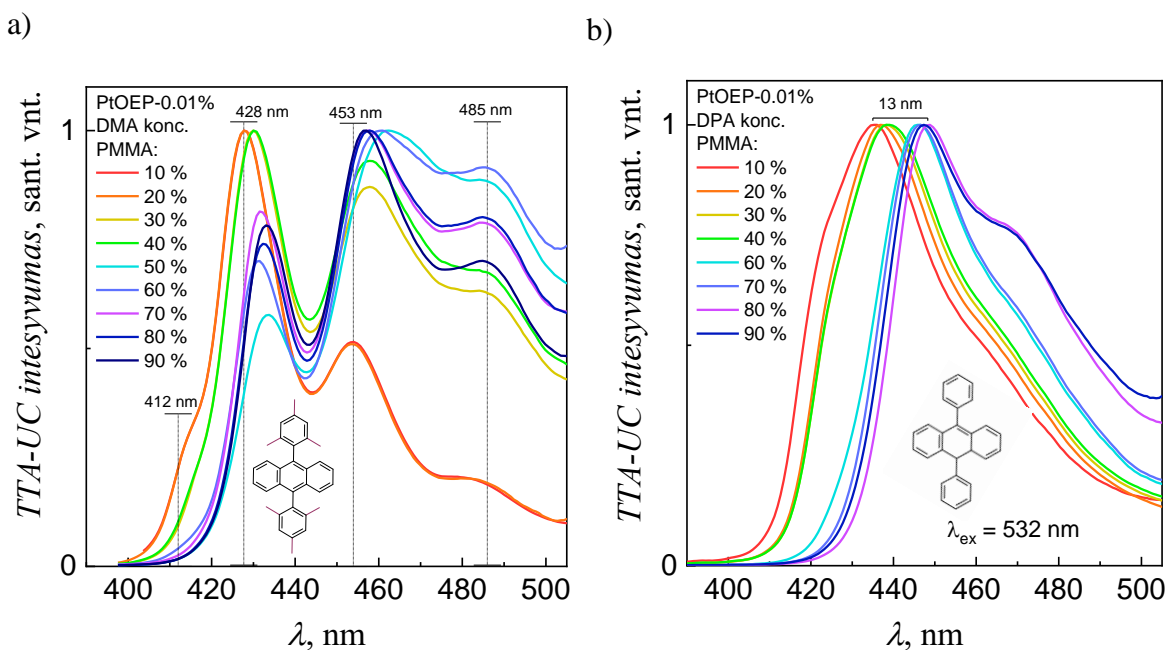


15 pav. Fluorescencijos spektrų priklausomybė nuo a) DMA ir b) DPA koncentracijos PMMA matricioje su PtOEP sensibilizatoriumi ($C_{\text{PtOEP}} = 0,01\%$). Žadinimo bangos ilgis 370 nm.

16 pav. yra pateikti PtOEP/DMA/PMMA (16a pav.) ir PtOEP/DPA/PMMA (16b pav.) bandinių šviesos konversijos spektrai nuo emiterio koncentracijos. Žadinimui naudotas 532 nm

bangos ilgio puslaidininkinis lazeris, kuris yra skirtas sužadinti sensibilizatoriaus singuletinę būseną. PtOEP fosforescencijos spektrai nepateikti, kadangi norint išvengti detektoriaus sotinimo prieš detektorių buvo pastatomas tik trumpabangį ruožą praleidžiantis filtras (angl. *shortpass filter*), kuris sumažina lazerio ir fosforescencijos signalus. Fosforescencijos signalui detektuoti būtų galima naudoti ilgabangį ruožą praleidžiantį filtrą (angl. *longpass filter*), tačiau žadinant su 532 nm turimi filtrai dėl santykinai didelės žadinimo galios liuminescuoja ir todėl fosforescencijos detektuoti nepavyko.

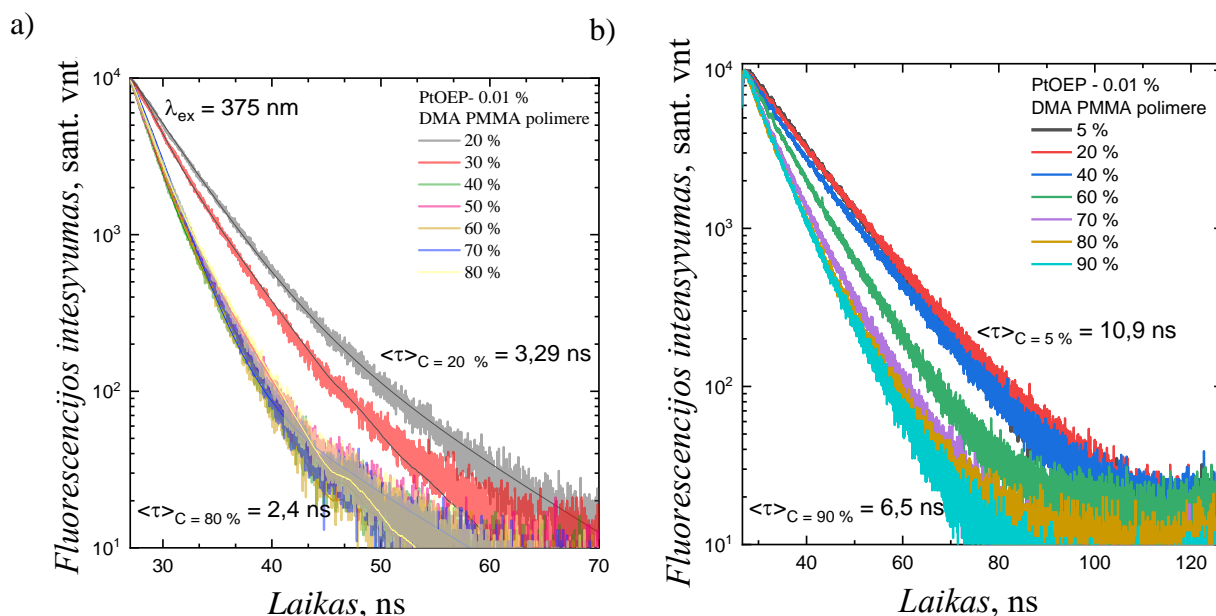
Iš 15 bei 16 paveikslėlių matoma, kad žadinant su 532 nm lazeriu bandiniuose su emiteriais DMA bei DPA šviesos konversijos spektruose trumpabangis kraštas mažėja/statėja sparčiau nei žadinant su ksenono lempa ties 370 nm bangos ilgiu. Taip yra todėl, kad žadinant su ksenono lempa yra sužadinamas tik bandinio paviršius ir nėra tokia stipri reabsorbicija, tuo tarpu žadinant su puslaidininkiniu lazeriu yra sužadinamas visas bandinio tūris ir reabsorbicija vyksta stipriau.



16 pav. Šviesos konversijos spektrų priklausomybė nuo a) DMA ir b) DPA koncentracijos PMMA matricioje su PtOEP sensibilizatoriumi ($C_{\text{PtOEP}} = 0,01 \%$). Žadinimo bangos ilgis 532 nm.

DMA ir DPA fluorescencijos intensyvumo kitimas laike yra pateiktas 17 pav. Didinant DMA (17a pav.) bei DPA (17b pav.) koncentraciją šviesą konvertuojančiuose polimeriniuose sluoksniuose, matoma, jog fluorescencijos gyvavimo trukmė mažėja nuo 3,3 ns iki 2,4 ns ir nuo 10,9 ns iki 6,5 ns atitinkamai DMA ir DPA bandiniuose. Šiose sistemose stebimas koncentracinis fluorescencijos gesinimas. Bandiniuose su DMA emiteriu fluorescencijos gyvavimo trukmė ties didžiausia

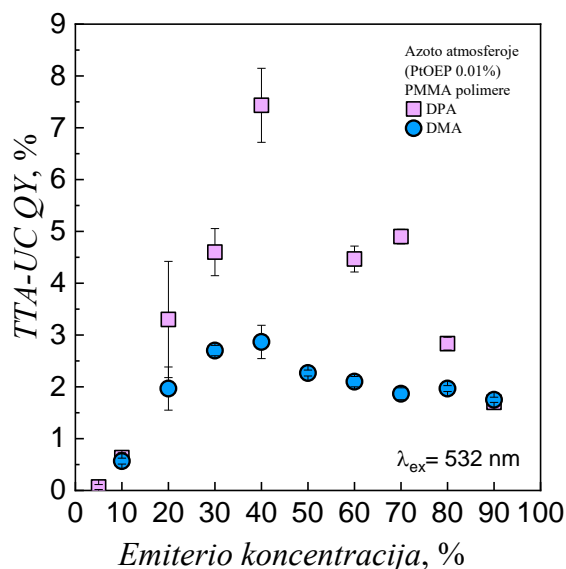
koncentracija (80 %) yra ~2,4 ns, kai tuo tarpu su DPA ties 90 % ~6,5 ns. Viena iš priežasčių, kuri galėjo lemti trumpesnę DMA emiterio gyvavimo trukmę yra mesitil grupių nulemtas singuletinių eksitonų spindulinės ir nespindulinės relaksacijos trukmių pasikeitimas. Tai patvirtina fluorescencijos kvantinio našumo matavimai tetrahidrofurano tirpale, kuriame DMA pavienių molekulių QY yra 70 %, tuo tarpu DMA praktiškai siekia 100 %. Sumažėjęs fluorescencijos našumas ir paspartėjusi gyvavimo trukmė vienareikšmiškai rodo pagreitėjusią nespindulinę relaksacijos trukmę.



17 pav. Fluorescencijos gesimo laike priklausomybė nuo DMA a) ir DPA b) koncentracijos PMMA matricijoje su PtOEP sensibilizatoriumi ($C_{\text{PtOEP}} = 0,01\%$).. Žadinimo bangos ilgis 375 nm.

18 pav. pateikta šviesos konversijos kvantinio našumo priklausomybė nuo emiterių (DPA ir DMA) koncentracijos polimeriniuose sluoksniuose. Bandiniuose su panašios cheminės struktūros emiteriais ties mažomis bei didelėmis ($C = 10\%$ ir $C = 90\%$) emiterio koncentracijomis šviesos konversijos kvantinio našumo vertės yra praktiškai vienodos ir atitinkamai lygios ~0,6 % ties $C = 10\%$ bei ~1,8 % ties $C = 90\%$. Esant mažoms emiterio koncentracijoms atstumai tarp sensibilizatoriaus ir anihiliatoriaus molekulių yra dideli, todėl tikėtina, kad kvantinį našumą riboja tripletinių eksitonų pernaša, kuri, kaip manoma, nėra tokia efektyvi. Ties didesne emiterio koncentracija ($C = 90\%$) šviesą konvertuojantis sluoksnis tampa artimas grynam sluoksniui, kuriame vyksta stipri molekulių agregacija ir polimeras PMMA turi mažai įtakos morfologijai, o šviesos konversijos našumą nulemia koncentracinis tiek tripletinių tiek singuletinių eksitonų gesinimas. Tuo tarpu ties tarpinėmis emiterio koncentracijomis ($C = 20\% - 80\%$) šviesos konversijos kvantinio našumo vertės stipriai atsiskiria. TTA-UC QY yra didesnis su DPA emiteriu ir siekia 7,4 %, kai

emiterio koncentracija 40 %. Esant tokiai pačiai DMA emiterio koncentracijai šviesos konversijos kvantinis našumas išauga tik iki 2,8 %. Šviesos konversijos kvantinis našumas abiem junginiams iš pradžių auga didinant jų koncentraciją polimeriniame sluoksnyje ir yra didžiausias tiek 40 % koncentracija. Tačiau toliau didinant koncentraciją pradeda mažėti. Tokia kvantinio našumo dinamika aiškinama tuo, kad esant mažai koncentracijai TTA efektyvumas labai stipriai priklauso nuo tarpmolekulinio atstumo tarp emiterio molekulių. Jam mažėjant tripletinių eksitonų difuzija gerėja dėl ko auga konversijos našumas. Tolesnis tarpmolekulinio atstumo mažinimas, t.y. koncentracijos didinimas, difuziją padaro tiek efektyvią, kad eksitonai (tripletiniai ir singuletiniai) lengvai gali pasiekti nespindulinius centrus ir ten relaksuoja neišspinduliuodami fotono. Įdomu pastebėti, tai, kad abiem junginiams maksimalus našumas buvo pasiektas ties 40 % emiterio koncentracija. Žinant, kad DMA molekulinė struktūra daug kietesnė ir dėl to molekulės linkusios greičiau agreguotis, galima būtų tikėtis, kad DMA serijai šis našumo maksimumas būtų prie mažesnių koncentracijų. Kadangi maksimalus našumas tiek DPA tiek DMA sluoksniams yra ties 40 % galima būtų įtarti, kad taip yra ne dėl tolygesnio molekulių pasiskirstymo, bet dėl kitų priežasčių. Gali būti, kad fenil grupės keitimas į mesitil neigiami veikia tripletinių eksitonų anihiliacijos konstantą, dėl ko gaunamas mažesnis šviesos konversijos našumas.



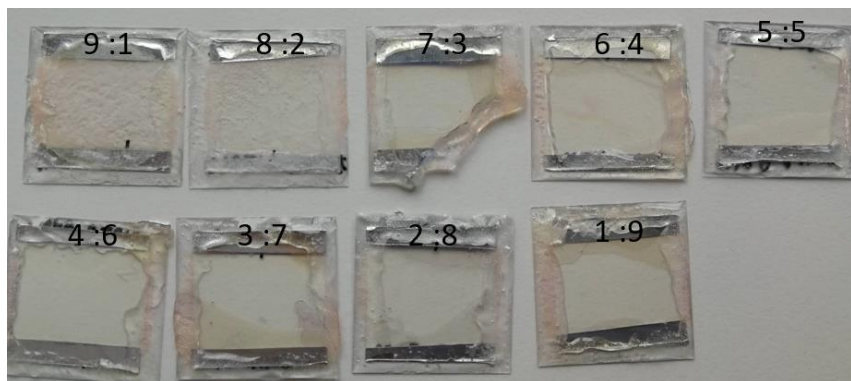
18 pav. Šviesos konversijos kvantinio našumo priklausomybė nuo DPA ir DMA emiterių koncentracijos PMMA polimere. PtOEP koncentracija $C_{\text{PtOEP}} = 0.01\%$, žadinimo bangos ilgis $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$.

2 dalis – Šviesos konversija binarėje dimesitil- ir difenilantraceno sistemoje

Pirmoje tyrimo dalyje buvo ištirtos DPA ir DMA konvertuojančių sluoksnių fotofizikinės savybės, išmatuotos laikinės priklausomybės, šviesos konversijos ir fluorescencijos spektrai, nustatyta optimali junginių koncentracija, leidžianti pasiekti didžiausią TTA-UC kvantinį našumą,

Antroje tyrimo dalyje bandoma kietame polimeriniame sluoksnyje maišant panašios struktūros emiterius suformuoti homogeniškesnius sluoksnius, ir patikrinti sinergijos efektą, kuris buvo pademonstruotas tirpale [4]. Atsižvelgiant į pirmos dalies rezultatus tolimesniam tyrimui pasirinkta 40 % emiterio koncentracija. Pagaminta bandinių serija iš dviejų emiterių DMA bei DPA

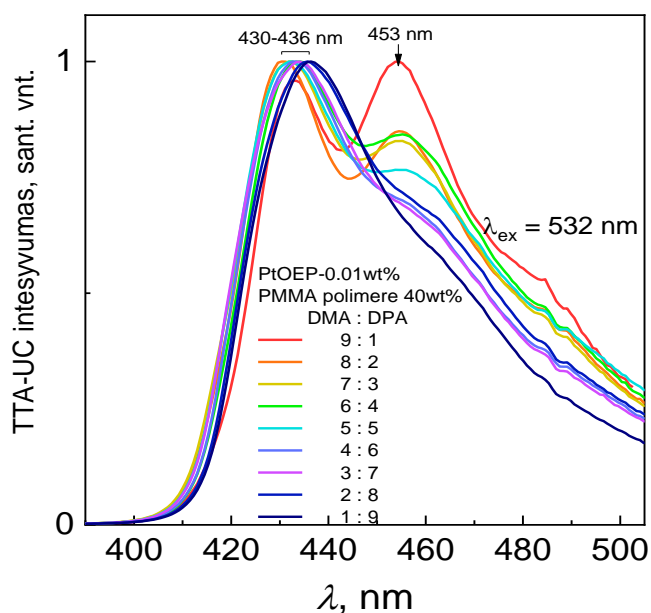
keičiant tarpusavio santykį binarinėje sistemoje išlaikant bendrą koncentraciją polimero atžvilgiu. 19 paveikslėlyje pateikta bandinių nuotrauka. Joje matoma, jog mažinant DMA dalį bandinių morfologija gerėja, bandiniai tampa skaidresni bei tolygesni.



19. Pav. Binarinių DMA bei DPA bandinių, su skirtingu DMA:DPA santykiu polimere, serijos nuotrauka. ($C_{\text{PtOEP}} = 0,01\%$, $C_{\text{emiterio}} = 40\%$).

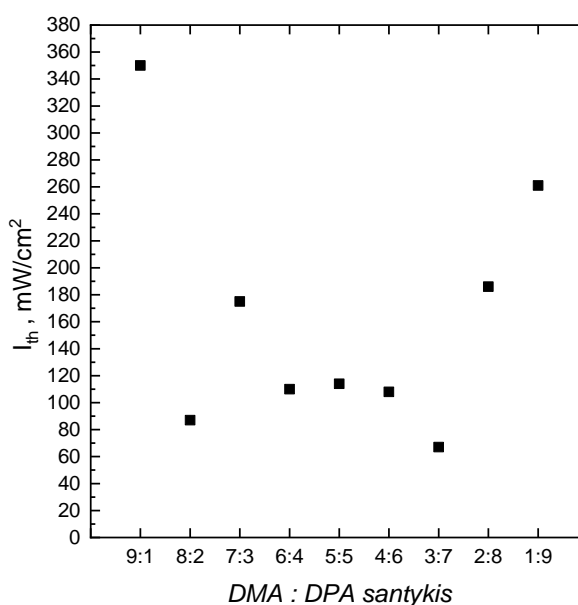
20 pav. pateikta bandinių su skirtingu DMA:DPA santykiu polimeriniame sluoksnyje spektrai, kai yra žadinamas PtOEP sensibilizatorius ($\lambda_{\text{ex}} = 532\text{ nm}$). Matoma, jog šviesos konversija vyksta sumaišius du panašios struktūros emiterius. Išmatuoti konversijos spektrai turi abiejų emiterių fluorescencijos spektrų savybių. Mažinant DMA dalį ir didinant DPA ties 453 nm smailės intensyvumas mažėja, spektras tolydėja, dominuoja DPA molekulių fluorescencija. Esant didesiam DMA molekulių skaičiui TTA-UC spektre stipresnis virpesinis spektras, kuris priskiriamas DMA emisijai.

Šviesos konversijos intensyvumo priklausomybėje nuo žadinimo galios tankio galima išskirti du režimus: 1) kvadratinį - ties mažais žadinimo galios tankiais bei 2) tiesinį - ties didesniais žadinimo galios tankiais. Tokia dvilypė intensyvumo priklausomybė būdinga TTA-UC procesui [29]. Kvadratiname režime dominuoja spontaninis fosforescencijos gesimas, dėl ko TTA-UC vyksta efektyviai, tuo tarpu tiesiniame režime

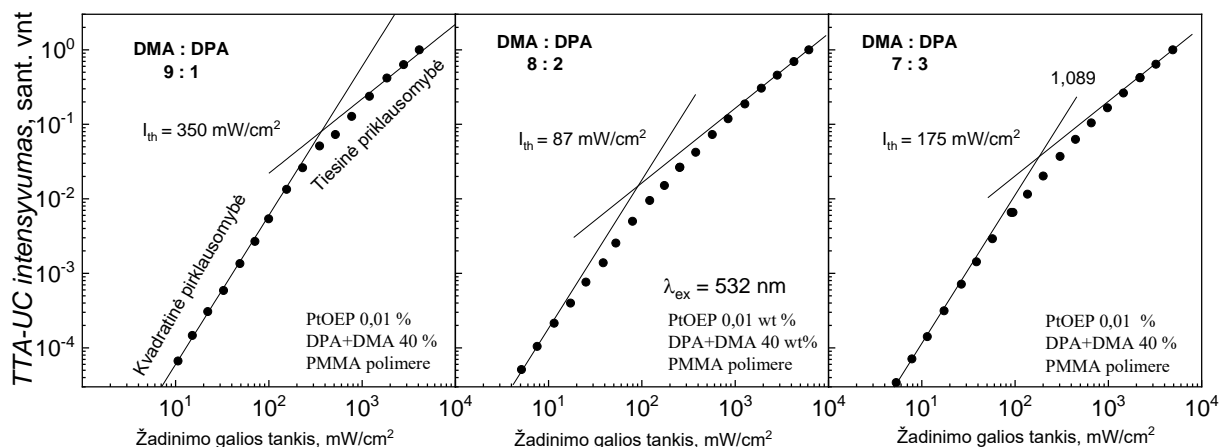


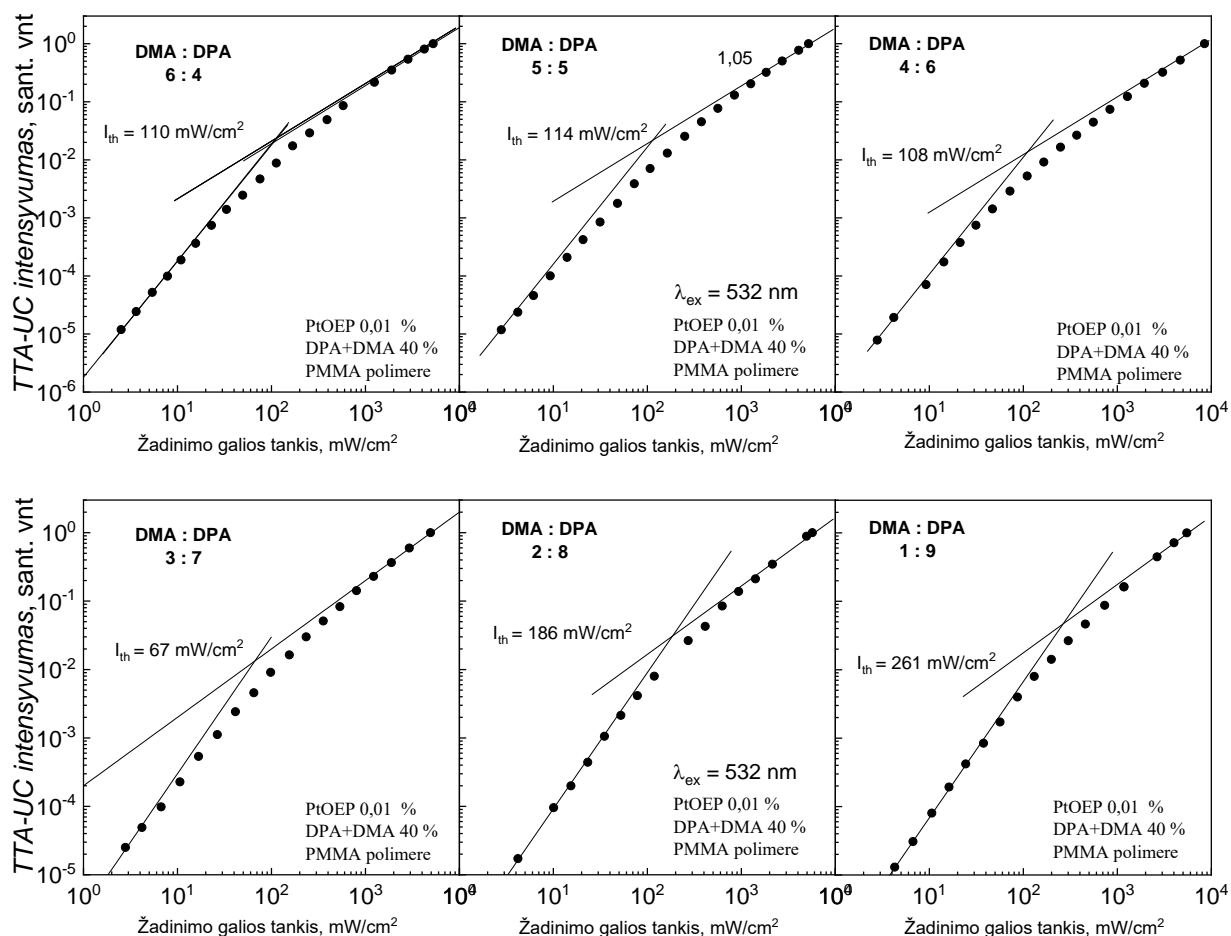
20 pav. Šviesos konversijos spektrų binarinėje sistemoje priklausomybė nuo DMA:DPA santykio, kai bendra emiterių sistemos koncentracija PMMA polimere yra 40%. $\lambda_{\text{ex}} = 532\text{ nm}$.

dominuoja tripletinių eksitonų gesimas dėl TTA. Perėjimas iš kvadratinio režimo į tiesinį režimą, parodo ties kokių žadinimo galios tankiu tripletinių eksitonų anihiliacija yra lygi spontaninei emisijai. Kuo mažesnė slenksčio vertė, tuo efektyvesnė yra sistema. Slensksčio nustatymas yra svarbus šviesos konversijos kvantinio našumo skaičiavimams. Kvantinio našumo matavimai turi būti atlikti žadinant didesnio intensyvumo šviesa nei nustatytas TTA-UC slenkstis. Nustatytos šviesą konvertuojančios binarinės sistemos TTA-UC slenksčių vertės pateiktos 21 paveiksle., o išmatuotos intensyvumo priklausomybės nuo žadinimo galios tankio 22 paveiksle. Geriausios slenksčio vertės gavosi kai santykis DMA su DPA yra 8:2 bei 2:8, prasčiausias 1:9 bei 9:1.



21 pav. Šviesos konversijos slenkstinės vertės priklausomybė nuo DMA:DPA santykio PMMA/DMA:DPA/PtOEP sluoksniuose (CPtOEP = 0,01 %). Žadinimo bangos ilgis 532 nm.

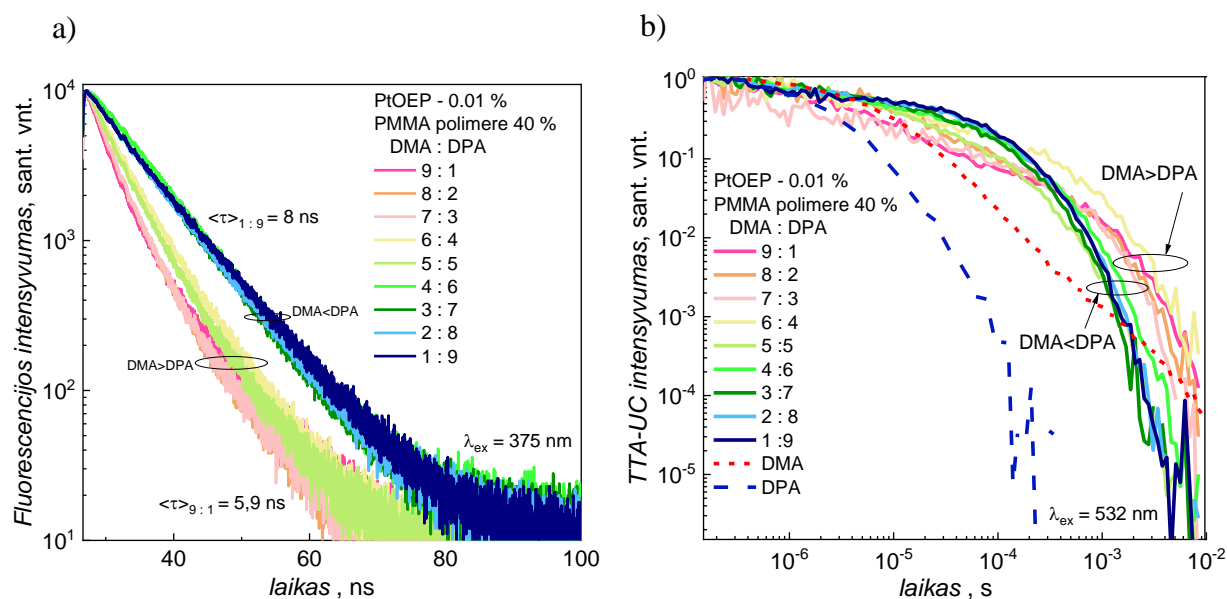




22 pav. Šviesos konversijos intensyvumo priklausomybė nuo žadinimo galios tankio binarinėje sistemoje nuo sistemoje esant skirtingam DMA:DPA santykiui. $C_{PtOEP} = 0,01$ %. Žadinimo bangos ilgis 532 nm. Linijos žymi kvadratinį ir tiesinį režimus.

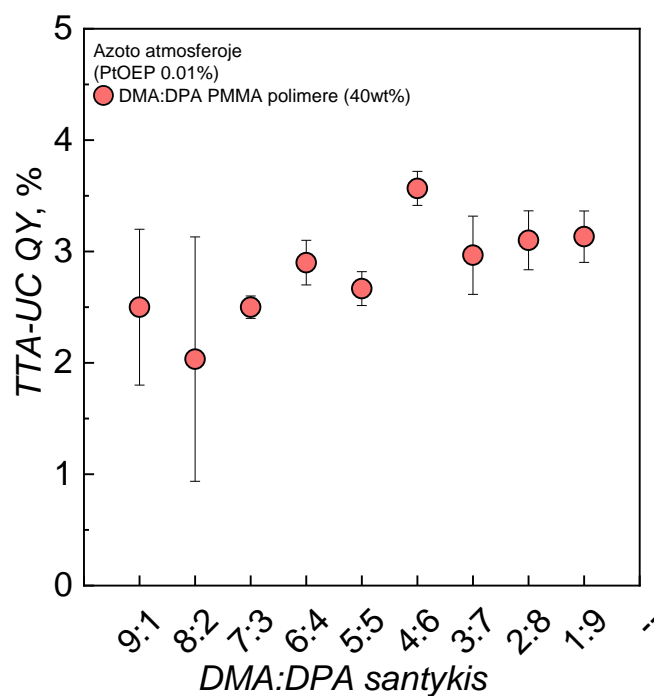
23 paveikslėlyje pateikta šviesą konvertuojančių binarinių DMA:DPA sluoksnių fluorescencijos (23a pav.) ir šviesos konversijos (23b pav.) intensyvumo kitimas laike keičiant DMA:DPA santykį. Iš fluorescencijos intensyvumo kitimo laike, kai yra žadinama singuletinė būseną ($\lambda_{ex} = 375$ nm) matoma, jog sluoksniuose, kuriuose dominuoja dimesitilantracenas, fluorescencijos gyvavimo trukmė yra spartesnė (~ 6 ns) lyginant su sluoksniais, kuriuose dominuoja DPA (~ 8 ns). Verta pastebėti, kad šių binarinių sluoksnių gyvavimo trukmės yra tarpinės lyginant su vieno emiterio sluoksniais. DPA atveju gyvavimo trukmė yra ~ 10 ns, DMA - ~ 2.5 ns (17 pav.). Tai rodo esančią sąveiką tarp DPA ir DMA molekulių. Priešingu atveju, nesant sąveikos, fluorescencijos laikinė priklausomybė būtų stebimas kinetikos lūžis, o vieta laike priklausytų nuo koncentracijos. Šviesos konversijos kitimo laike dinamika didinant DMA molekulių skaičių pavaizduota 23b pav. Iš jos matyti, kad priešingai nei fluorescencijai, šviesos konversijos gesimas ilgėja esant didesniai DMA santykiui. Toks tripletinių eksitonų gyvavimo trukmės išaugimas, tikėtina, vyksta dėl kietesnės DMA molekulių struktūros, dėl kurios sumažėja eksitoninė-vibroninė sąveika ir išauga nespindulinė

relaksacijos trukmė [30]. Tuo tarpu DPA konvertuojančių sluoksnių (be DMA) šviesos konversijos kinetikos yra daug spartesnės lyginant su binariniais sluoksniais. Tai rodo, kad tripletinių eksitonų anihiliacija vyksta daugiausiai DMA molekulėse.



23 pav. Fluorescencijos intensyvumo kitimas laike a) ir šviesos konversijos intensyvumo kitimas laike b) binarinėje sistemoje esant skirtingam DMA:DPA santykiui kai bendra emiterių koncentracija polimere yra 40 % ($C_{\text{PtOEP}} = 0.01$ %).

24 paveiksle pavaizduota šviesos konversijos kvantinio našumo rezultatai. Šviesos konversijos kvantinis našumas binarinėje sistemoje gautas mažesnis nei tik su DPA emiteriu (7,4 %), bet truputį didesnis nei tik su DMA (2,8 %). Binarinėje sistemoje kai DMA:DPA santykis 4:6 buvo pasiektas maksimalus 3,5 % našumas. Kvantinio našumo matavimų rezultatai rodo, kad sluoksniuose našumo vertę apsprendžia DMA molekulės nepriklausomai nuo jų kiekio ir dėl to šviesos konversijos našumas buvo panašus kaip tik su DMA emiteriu, o sinergijos efektas stebėtas nebuvo.



24 pav. Kvantinio našumo priklausomybė nuo dimetil-ir difenilantraceno santykio binarinėje sistemoje kai bendra emiterių koncentracija PMMA polimere yra 40 %.

Išvados

- Didžiausias šviesos konversijos kvantinis našumas vieno emiterio polimeriniuose sluoksniuose pasiektas prie tokios pat koncentracijos abiem difenil- ir dimesitilantraceno emiteriams rodo, kad singuletinių ir tripletinių eksitonų gesinimas yra vienodas šiuose junginiuose;
- mažesnis šviesos konversijos našumas (2,8%) dimesitilantraceno sluoksniuose lyginant su difenilantraceno sluoksniais gautas dėl išaugusios singuletinių eksitonų nespindulinės relaksacijos spartos DMA molekulėse;
- binariniuose šviesą konvertuojančiuose polimeriniuose sluoksniuose tripletinių eksitonų anihiliacija vyksta dimesitilantraceno molekulėse, todėl šviesos konversijos kvantinis našumas neviršija difenilantraceno sluoksniuose pasiekiamo našumo (7,4%).

Literatūra

- [1] S. Balushev, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda, and G. Wegner, “Up-conversion fluorescence: Noncoherent excitation by sunlight,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 14, pp. 7–9, 2006.
- [2] S. H. C. Askes *et al.*, “Imaging Upconverting Polymersomes in Cancer Cells: Biocompatible Antioxidants Brighten Triplet-Triplet Annihilation Upconversion,” *Small*, vol. 12, no. 40, pp. 5579–5590, 2016.
- [3] T. Dilbeck and K. Hanson, “Molecular Photon Upconversion Solar Cells Using Multilayer Assemblies: Progress and Prospects,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 19, pp. 5810–5821, 2018.
- [4] X. Cao, B. Hu, and P. Zhang, “High Upconversion Efficiency from Hetero Triplet – Triplet Annihilation in Multiacceptor Systems,” 2013.
- [5] S. Wenham, M. Green, and M. Watt, *Applied Photovoltaics*. B, Sydney: Bridge Printery, 1994.
- [6] H. Lin and F. Bai, *Electronic Process in Organic Solids*. Wiley-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA, 2013.
- [7] S. Juršėnas, *Organiai puslaidininkiai*. Vilnius, 2008.
- [8] A. Gruodis, *Liuminescencija*. Vilnius BMK, 2008.
- [9] Y. C. Simon and C. Weder, “Low-power photon upconversion through triplet–triplet annihilation in polymers,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 39, pp. 20817–20830, 2012.
- [10] T. Ogawa, N. Yanai, A. Monguzzi, and N. Kimizuka, “Highly Efficient Photon Upconversion in Self-Assembled Light-Harvesting Molecular Systems,” *Sci. Rep.*, vol. 5, 2015.
- [11] P. Duan, N. Yanai, and N. Kimizuka, “Photon upconverting liquids: Matrix-free molecular upconversion systems functioning in air,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 51, pp. 19056–19059, 2013.
- [12] R. Vadrucci, C. Weder, and Y. C. Simon, “Organogels for low-power light upconversion,” *Mater. Horiz.*, vol. 2, no. 1, 2015.
- [13] J. H. Kim, F. Deng, F. N. Castellano, and J. H. Kim, “High efficiency low-power upconverting soft materials,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 12, pp. 2250–2252, 2012.

- [14] S. Raišys, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, and Y. C. Simon, “The Role of Triplet Exciton Diffusion in Light-Upconverting Polymer Glasses,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 24, pp. 15732–15740, 2016.
- [15] S. Raišys, S. Juršėnas, Y. C. Simon, C. Weder, and K. Kazlauskas, “Enhancement of triplet-sensitized upconversion in rigid polymers *via* singlet exciton sink approach,” *Chem. Sci.*, pp. 25–27, 2018.
- [16] S. Mattiello *et al.*, “Self-Assembled Dual Dye-Doped Nanosized Micelles for High-Contrast Up-Conversion Bioimaging,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 46, pp. 8447–8454, 2016.
- [17] S. M. Borisov, C. Larndorfer, and I. Klimant, “Triplet-triplet annihilation-based anti-stokes oxygen sensing materials with a very broad dynamic range,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. 4360–4368, 2012.
- [18] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, Singapore, 2013.
- [19] Pope Martin and Swenberg Charles E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, 1999.
- [20] A. You, M. A. Y. Be, and I. In, “Upconversion with ultrabroad excitation band : Simultaneous use of two sensitizers Upconversion with ultrabroad excitation band : Simultaneous use of two sensitizers,” vol. 181103, no. April 2007, pp. 2005–2008, 2015.
- [21] J. Pedrini and A. Monguzzi, “Recent advances in the application triplet–triplet annihilation-based photon upconversion systems to solar technologies,” *J. Photonics Energy*, vol. 8, no. 02, p. 1, 2017.
- [22] Y. Y. Cheng *et al.*, “Improving the light-harvesting of amorphous silicon solar cells with photochemical upconversion,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 6953–6959, 2012.
- [23] T. F. Schulze *et al.*, “Photochemical upconversion enhanced solar cells: Effect of a back reflector,” *Aust. J. Chem.*, vol. 65, no. 5, pp. 480–485, 2012.
- [24] C. Li, C. Koenigsmann, F. Deng, A. Hagstrom, C. A. Schmuttenmaer, and J. H. Kim, “Photocurrent Enhancement from Solid-State Triplet-Triplet Annihilation Upconversion of Low-Intensity, Low-Energy Photons,” *ACS Photonics*, vol. 3, no. 5, pp. 784–790, 2016.
- [25] S. So, W. Choi, C. Cheng, L. M. M. Leung, and C. F. F. Kwong, “Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices,” *Appl.*

- Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 68, no. 4, pp. 447–450, 1999.
- [26] A. K. Bansal, W. Holzer, A. Penzkofer, and T. Tsuboi, “Absorption and emission spectroscopic characterization of platinum-octaethyl-porphyrin (PtOEP),” *Chem. Phys.*, vol. 330, no. 1–2, pp. 118–129, 2006.
- [27] 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.
- [28] M. Wahl, “Time-Correlated Single Photon Counting The Principle of Time-Correlated,” pp. 1–14.
- [29] A. Haeefele, J. Blumhoff, R. S. Khayzer, and F. N. Castellano, “Getting to the (Square) root of the problem: How to make noncoherent pumped upconversion linear,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 299–303, 2012.
- [30] J. G. Müller, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton, and J. Feldmann, “Vibrational fluorescence spectroscopy of single conjugated polymer molecules,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 3, pp. 1–10, 2004.

Greta Bučytė

LIGHT UPCONVERSION IN DIMESITIL- AND DIPHENYLANTHRACENE BINARY SYSTEM

Summary

Light upconversion via sensitized triplet-triplet annihilation (TTA-UC) allows to upconvert lower energy photons to higher energy at relatively low excitation power densities (~ 10 mW/cm²). This feature is very attractive to enhance the performance of solar cells and organic light emitting diodes and for bio-imaging applications. The quantum yield of light upconversion in solution is up to $\sim 30\%$, while in solid films, which is more desirable for practical applications, quantum yield dramatically decreases. This decrease in upconversion quantum yield is attributed to strong aggregation induced quenching, which could be partially solved by preparing films via melt processing. In addition, homogeneity of the films could be enhanced by increasing structural disorder in the system by utilizing two types of emitters. The employment of binary system is also believed to enhance upconversion quantum yield due to synergistic effect, which was demonstrated to work for upconversion in solution. The aim of this work is to perform detailed photophysical characterization of binary system of dimesitil- and diphenylanthracene solid polymer films and determine optimal conditions for light upconversion.

For this study, upconverting films based on sensitizer platinum octaethylporphyrin and binary system of diphenyl- and dimesitilanthracene compounds in PMMA were fabricated by melt processing technique in inert atmosphere. Upconversion of polymer films were evaluated by measuring fluorescence, phosphorescence and light upconversion spectra, decay transients and estimating their quantum efficiencies.

The obtained data showed no synergistic effect in this binary system of dimesitil- and diphenylanthracene in solid polymer films, because in these films, the of triplet-triplet excitons annihilation occurs mainly in the dimesitilanthracene molecules, therefore quantum efficiency of light upconversion does not exceed the yield, which is achieved in diphenylanthracene mono-emitter films. However, the highest quantum efficiency of light conversion in mono-emitter polymer films is achieved at the same concentration for both diphenyl and dimesitilanthracene emitters indicating that singlet and triplet exciton quenching is also the same in these compounds. Additionally, lower light conversion efficiency of 2.8% obtained for dimesitilanthracene films as compared to diphenylanthracene is due to the increased singlet exciton non-radiative relaxation rate in DMA molecules.