

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Karolina Maleckaitė

ŠILUMA AKTYVUOTA UŽDELSTAJA FLUORESCENCIJA PASIŽYMINČIŲ ORGANINIŲ
ŠVIESTUKŲ FORMAVIMAS LIEJIMO METODU

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentė

Karolina Maleckaitė

Leista ginti

2019-05-24

Darbo vadovas

dr. Karolis Kazlauskas

Konsultantas

dr. Gediminas Kreiza

Instituto atstovas

prof. Vincas Tamošiūnas

Vilnius 2019

Turinys

Turinys	2
Įvadas	4
1. Literatūros apžvalga	6
1.1. Organiniai puslaidininkiai	6
1.2. Molekulės orbitalės	6
1.3. Perrin-Jablonski diagrama	7
1.4. Fluorescencijos gyvavimo trukmė ir kvantinis našumas	9
1.5. Energijos pernaša organinėse struktūrose	9
1.6. Šiluma aktyvuota uždelstoji fluorescencija (TADF)	10
1.7. Organinio šviestuko struktūra ir TADF-OLED	13
1.8. OLED šviesos išstrūka ir našumas	15
2. Tyrimo metodika	16
2.1. Tirti junginiai	16
2.2. Bandinių paruošimas	17
2.3. Besisukančio stalelio metodas	18
2.4. Sugerties ir fluorescencijos spektrų tyrimas	18
2.5. Absoliutinio kvantinio našumos nustatymas naudojant integruojančią sferą	19
2.6. Sužadinimo gyvavimo trukmės matavimas	20
2.7. Šiluminis garinimas vakuume	21
3. Tyrimo rezultatai	22
3.1. Molekulinių būsenų kvantcheminis modeliavimas	22
3.2. Tirtų TADF junginių fotofizikinės savybės	23
3.2.1. Spektrai ir kvantiniai našumai	23
3.2.2. Fluorescencijos priklausomybė nuo žadinimo galios tankio	26
3.2.3. Laikinės priklausomybės	26
3.3. Jonizacinis potencialas	27
3.4. Organinių šviestukų charakteristikos	28

3.4.1. Atskaitinis 4CzIPN OLED	28
3.4.2. OLED panaudojant naujus TADF junginius	29
3.5. Fluorescencinio spindulio panaudojimas tripletus konvertuojančioje TADF matricoje	33
3.5.1. Legiruotų sluoksnių fotofizikinės savybės	33
3.5.2. OLED su legiruotu spinduliniu sluoksniu	35
Išvados	38
Literatūra	39
Santrauka	42
Summary	43

Ivadas

Organiniai puslaidininkiai leidžia kurti modernius prietaisus, kurių nebūtų įmanoma realizuoti naudojant įprastus puslaidininkius [1]. Šios medžiagos įgalina technologus pagaminti plonasluoksnius, lanksčius, permatomus, didelio ploto prietaisus, kaip antai, saulės elementus ir vaizduoklius, bei yra ypač patrauklios kuriant naujas apšvietimo technologijas [2]. Nors kai kurias įprastų puslaidininkių charakteristikas, pvz. stabilumą, laidumą ar krūvininkų judrį, yra sudėtinga pasiekti organiniuose puslaidininkiuose, mokslininkai nenuleidžia rankų, nes paprastesni organinės optoelektronikos prietaisų gamybos būdai leistų ženkliai sumažinti technologinius kaštus.

Viena populiariausių organinės optoelektronikos taikymo sričių – organiniai šviestukai (angl. k. *organic light emitting diode*, OLED). Šie prietaisai jau dominuoja išmaniųjų įrenginių vaizduoklių ir planšetinių kompiuterių rinkose, tačiau stipriai populiarėjantys plačiaekraniai OLED televizoriai vis dar skverbiasi į rinką [3]. OLED technologija vis dar susiduria su mėlynoje-violetinėje srityje veikiančių šviestukų ilgaamžiškumo, baltos spalvos gavimo ir skirtingų spalvų pikselių išdėstymo gamybos problemomis [2].

Pagal naudojamo spindulio prigimtį, OLED skirstomi į kelias kartas. Pirmosios kartos šviestukuose naudojami įprasti fluorescenciniai spinduliai gali panaudoti tik ketvirtadalį visų elektriškai sukurtų eksitonų, t.y. tik spinduliniu būdu rekombinuojančius singletinius eksitonus. Antrosios kartos OLED veikimas paremtas 100 % vidinį kvantinį našumą siekiančių tripletinių eksitonų generavimu fosforescencinėse medžiagose, tačiau šių spindulių kūrimą brangina retųjų metalų (iridis, platina) atomų panaudojimas. Antra vertus dėl silpnų ligando-metalo ryšių jie trumpai gyvuoja. Šiluma aktyvuota uždelstą fluorescencija (angl. k. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) paremti organiniai šviestukai vadinami trečios kartos OLED, kurių vidinis kvantinis našumas siekia 100 % ir šiuo metu yra pats patraukliausias būdas išspręsti minėtas problemas [2] [4]. TADF mechanizmas leidžia grąžinti tripletinius eksitonus į singuletines būsenas donoro-akceptorius fragmentais pasižyminčiose molekulėse, kuriose HOMO (angl. k. *highest occupied molecular orbital*) ir LUMO (angl. k. *lowest unoccupied molecular orbital*) orbitalės yra erdviškai atskirtos. Orbitalių erdvinis atskyrimas sumažina energijų skirtumą tarp singuleto ir tripleto lygmenų, kas leidžia pasiekti efektyvesnę atgalinę interkombinacinę konversiją [5]. Be to, TADF mechanizmu pasižyminčios molekulės gali būti panaudojamos ne tik kaip spinduliai, bet ir kaip tripletus konvertuojančios matricos [6].

Dažniausiai OLED gaminami santykinai brangiu šiluminio garinimo vakuume metodu. Liejimo metodu paremtų technologijų įsisavinimas atpigintų produkcijos kaštus, nes gamybos linijoje būtų galima panaudoti ritinių (angl. k. *roll-to-roll*) arba tiesioginio spausdinimo (angl. k. *direct-write*) technologijas, kurios tiktų gaminti didelio ploto bei lanksčius prietaisus. Deja, liejimo technologijai turi būti kuriamas specialaus dizaino, geru tirpumu ir aukšta stiklėjimo temperatūra pasižyminčios

molekulės. Antra vertus, taikant šį gamybos metodą vis dar sunku įveikti iššūkius susijusius su stabilių daugiasluoksnių struktūrų formavimu. [7-9]

Šio darbo tikslas yra ištirti naujų TADF junginių fotofizikines savybes ir įvertinti jų panaudojimo galimybes liejimo metodu formuojamuose trečiosios kartos OLED.

Darbo užduotys:

1. Ištirti naujų TADF junginių fotofizikines savybes įvertinant terpės, junginių koncentracijos bei deguonies įtaką fotoluminescencijos spektrams, kvantiniams našumams, laikinėms ir žadinimo galios priklausomybėms.
2. Technologinės įrangos pratestavimui iš žinomų junginių liejimo metodu pagaminti atskaitinį TADF-OLED, nustatyti jo optines-elektrines charakteristikas bei palyginti jas su publikuotomis mokslinėje literatūroje. [10] [11]
3. Liejimo metodu pagaminti trečios kartos OLED panaudojant naujas TADF medžiagas bei atlikti jų charakterizavimą: elektroluminescencijos spektrų, voltamperinių charakteristikų matavimą, šviesinio, galios ir išorinio kvantinio našumų nustatymą, pagamintą prietaisą prijungiant prie pastovios įtampos šaltinio bei patalpinant į integruojančią sferą sujungtą su spektrometru.
4. Ištirti fluorescenciniu spinduliui legiruotos TADF matricos fotofizikines savybes ir įvertinti tokios struktūros panaudojimo galimybes liejimo metodu pagamintuose OLED.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Organiniai puslaidininkiai

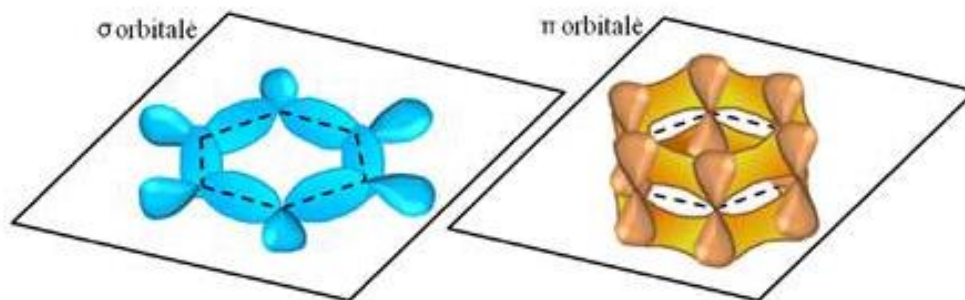
Organiniai puslaidininkiai - tai molekuliniai, daugiausiai anglies dariniai, kuriuose galime stebėti „anomaliją“ priklausomybę nuo temperatūros. Tai reiškia, kad vienuose dariniuose sluoksnių laidumas gali augti nuo temperatūros, o kituose - mažėti. Tai priklauso nuo molekulinės sandaros, sluoksnio pakavimosi, krūvininkų lokalizacijos laipsnio ir kvazidalelių tarpusavio sąveikos stiprio. Šių medžiagų pritaikymą elektronikoje lėmė plačios galimybės keisti laidumą legiruoju, tad jos yra valdomos dar platesniame ruože nei įprasti puslaidininkiai.

Įprastuose puslaidininkiuose sutinkami n- ir p- tipo sluoksnių pavadinimai. Apibūdinami organinius sluoksnius naudojame tikslesnius, skylių pernašos ir elektronų pernašos, sluoksnių pavadinimus. Daugeliui organinių medžiagų būdinga skylių pernaša. Svarbu pastebėti, kad dėl nepakankamo medžiagų grynumo, norint pasiekti reikšmingus efektyvumus, organinius puslaidininkius turime legiruoti ar įterpti į papildomą matricą. Tačiau šie puslaidininkiai vis tiek turi daug potencialo būti panaudoti alternatyviuose, įvairaus pritaikymo prietaisuose, kuriuose būtų neįmanoma panaudoti įprastus puslaidininkius. [1]

1.2. Molekulės orbitalės

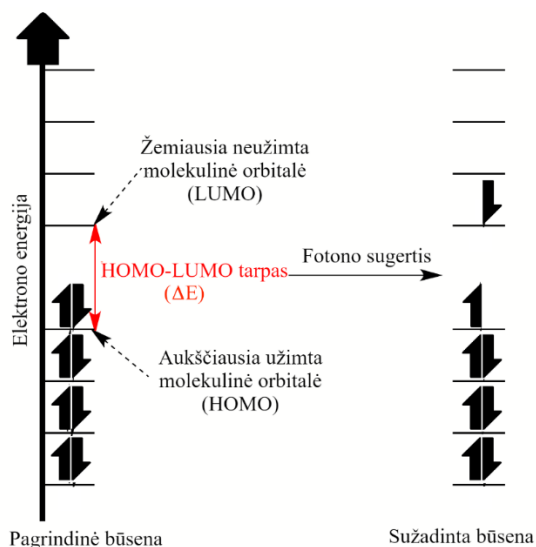
Elektrono šuolis įvyksta, kai pagrindinėje būsenoje esantis elektronas sugeria fotoną ir persoka iš molekulinės orbitalės į neužimtą orbitalę. Tada sakome, kad molekulė yra sužadintoje būsenoje.

Yra keli molekulinėse orbitalių tipai. σ orbitalė gali susiformuoti iš dviejų s atominių orbitalių, iš vienos s ir vienos p orbitalės, arba dviejų, kolinearių p atominių orbitalių. Taip susiformavęs ryšys vadinamas σ ryšiu. π orbitalė susiformuoja, kai dvi p atominės orbitalės persikloja. Tokį ryšį vadiname π ryšiu. Atitinkamos energijos fotono sugertis gali sužadinti vieną π elektroną į skiriančiąją π^* orbitalę. Norint tą patį padaryti su σ elektronu, reiktų daug didesnės energijos. **1.1. pav.** pavaizduotas σ ir delokalizuotų π orbitalių susidarymas benzeno žiede.



1.1. pav. σ ir delokalizuotų π orbitalių susidarymas benzeno žiede (pagal [12]).

1.2 pav. pavaizduoti šviesos sugerčiai ir fluorescencijai nusakyti svarbiausi orbitalių tipai: HOMO (angl. *Highest Occupied Molecular Orbitals*, liet. Aukščiausia užimta molekulinė orbitalė) ir LUMO (angl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*, liet. Žemiausia neužimta molekulinė orbitalė). Abi jos priklauso pagrindinei molekulės būsenai. [1]



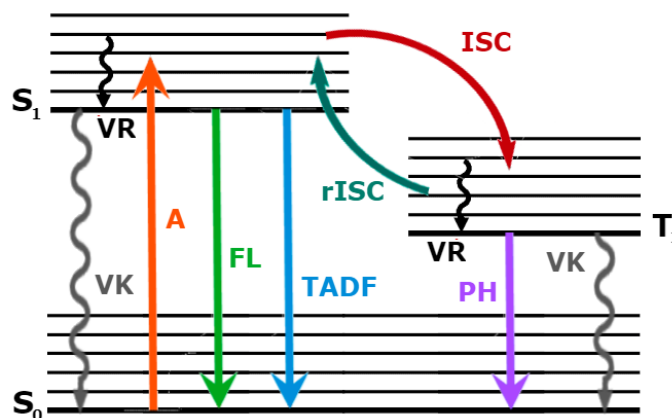
1.2. pav. HOMO-LUMO lygmenis atvaizduojanti diagrama.

Kai vienas iš dviejų skirtingą sukinių turinčių elektronų yra sužadintas į aukštesnės energijos molekulinę orbitalę, jo sukiny nepasikeičia ir suminis sukinių kvantinis skaičius išlieka lygus nuliui. Kadangi ir pagrindinės, ir sužadintos būsenos multipliškumas lygus 1, jos vadinamos singuletinėmis būsenomis. Jeigu sužadintas elektronas pakeičia sukinių, bendras sukinių kvantinis skaičius lygus 1, o kartotinumai - 3. Tokia būseną vadinama tripletine, nes sukinių projekcija gali įgyti tris kvantinio skaičiaus vertes. Pagal Hundo taisyklę, tripletinė būseną turi mažiau energijos nei tokios pačios konfigūracijos singuletinė būseną. [13]

1.3. Perrin-Jablonski diagrama

Perrin-Jablonski diagrama (**1.3. pav.**) yra labai patogi norint paprastai atvaizduoti procesus, kurie vyksta sužadintus molekules: fotono sugertis (A), vidinė konversija (VK), virpesinė relaksacija (VR), fluorescencija (FL), interkombinacinė konversija (ISC), fosforescencija (PH), atgalinė interkombinacinė konversija (rISC), šiluma aktyvuota uždelstoji fluorescencija (TADF).

Singuletinės elektroninės būsenos žymimos S_0 (fundamentalioji elektroninė būseną), S_1 , S_2 ir taip toliau, o tripletinės būsenos - T_1 , T_2 ... Kiekvienai būsenai priskiriasi virpesiniai lygmenys. Svarbu pastebėti, kad palyginus su kitais procesais, sugertis yra labai greita (nes nepasislenka atomų branduoliai, pagal Franko ir Kondono principą). Didžioji dalis molekulių esant kambario temperatūrai yra pagrindiniame S_0 lygmenyje. Fotono sugertis gali sužadinti molekules ir priversti elektroną peršokti į aukštesnius sužadintus lygmenis S_1 , S_2 ... [13]



1.3. pav. Perin-Jablonskio diagrama, kurioje vaizduojamos elektroninės molekulos būsenos ir šuoliai tarp jų. A – sugertis, FL – fluorescencija, TADF – šiluma aktyvuota uždelstoji fluorescencija, PH – fosforescencija, ISC – interkombinacinė konversija, rISC – atgalinė interkombinacinė konversija, VK – vidinė konversija, VR – virpesinė relaksacija.

Vidinė konversija - tai nespindulinis šuolis tarp dviejų elektroninių būsenų, kurių sukinių multiplietiškas yra vienodas. Tirpaluose šis procesas pasireiškia kaip virpesinė relaksacija (VR) į žemiausią pagrindinės elektroninės būsenos virpesinį lygmenį, trukmė apie 10^{-13} s. Perteklinė virpesinė energija gali būti perduota tirpikliui, nes įvyksta sužadintų molekulių ir jas supančių tirpiklio molekulių susidūrimai.

Fluorescencija - tai fotonų emisija, kai vyksta relaksacija iš S_1 į S_0 lygmenį. Būtina pabrėžti, kad fluorescencija visada (išskyrus kelias išimtis) vyksta iš S_1 lygmens ir jos savybės (išskyrus poliarizaciją) nepriklauso nuo žadinančios šviesos bangos ilgio. Šis procesas trunka 10^{-11} - 10^{-8} s. Lyginant su absorbcija, fluorescencijos spektras visada yra pasislinkęs į ilgesniųjų bangų (mažesnės energijos) pusę, nes yra prarandama energija dėl vidinės sužadinimo relaksacijos. Šis spektro poslinkis yra vadinamas Stokso poslinkiu. Dažniausiai absorbcijos ir fluorescencijos spektrai iš dalies persikloja. Tai pastebime todėl, kad kambario temperatūroje esančių molekulių dalis yra aukštesniame nei 0 (pasiskirstymas tarp energijos lygmenų pagal Bolcmano taisyklę) pagrindinės būsenos lygmenyje. Žemesnėje temperatūroje toks reiškinys nebūtų stebimas. [14]

Interkombinacinė konversija – tai nespindulinis procesas, kai singuletinis sužadinimas pakeičia savo sukinių ir tampa tripletu. Jis palyginamai greitas, maždaug 10^{-7} s trukmės. Šio proceso metu išsiskiria ir šiluma.

Fosforescencija, panašiai kaip ir fluorescencija, yra fotonų emisija, tačiau ši vyksta iš tripletų lygmens ir dėl Pauli draudimo principo jos trukmė gali siekti net sekundę. Fosforescenciją galima stebėti tik žemose temperatūrose (išskyrus išimtis) ir jos spektras būna pasislinkęs į ilgujų bangų pusę lyginant su FL. Jeigu šie spektrai persikloja, yra didelė tikimybė stebėti šiluma aktyvuotą uždelstąją fluorescenciją dėl atgalinės interkombinacinės konversijos mechanizmo. Abu procesai plačiau aptariami 1.5. skyriuje.

1.4. Fluorescencijos gyvavimo trukmė ir kvantinis našumas

Fluorescencijos gesimo trukmė τ_S yra viena svarbiausių fluorescuojančios molekulės savybių, nes ji apibūdina, kokios trukmės lange galėsime stebėti kintantį reiškinį. Labai trumpas šviesos impulsas $t = 0$ laiko momentu sužadina tam tikrą kiekį molekulių į S_1 būseną, nes yra sugeriami fotonai. Šios sužadintos molekulės paskui grįžta į S_0 lygmenį spinduliniu, nespinduliniu arba interkombinacinės konversijos būdu. Bendra formulė naudojama suskaičiuoti gyvavimo trukmę:

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (1)$$

čia k_r^S - santykinė konstanta apibūdinanti spindulinę deaktyvaciją iš S_1 į S_0 lygmenį, tuo pačiu įvykstant fluorescencijos emisijai, k_{nr}^S - santykinė konstanta apibūdinanti vidinę konversiją iš S_1 į S_0 lygmenį.

Organinėms molekulėms singuletinių būsenų gyvavimo trukmės svyruoja nuo dešimčių pikosekundžių iki šimtų nanosekundžių. Tripletinės būsenos yra apribotos Pauli draudimo principo, kuris aiškina, kad du elektronai negali turėti tokių pačių sukinių būdami toje pačioje būsenoje. Tai lemia ilgas tripletinių būsenų gyvavimo trukmes ($10^{-6} - 1$ s), nes elektronas turi pakeisti savo sukinių prieš relaksuodamas į pagrindinę būseną.

Fluorescencijos kvantinis našumas - tai santykis, parodantis, kokia dalis sužadintų molekulių sugrįžta į pagrindinę būseną S_0 , išspinduliuodamos fotonus.

$$\phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_S \quad (2)$$

Kitais žodžiais, fluorescencijos kvantinis našumas yra išspinduliuotų ir sugertų fotonų santykis. [15]

1.5. Energijos pernaša organinėse struktūrose

Molekulės rekombinuodamos sudaro singuletines ir tripletines būsenas, kurios yra pernešamos į spindulį sluoksnį. Šių būsenų pernaša organiniuose sluoksniuose skiriasi, o jų aprašymui dažniausiai naudojami du modeliai: Fioesterio ir Deksterio.

Singuletinių būsenų pernaša dažniausiai aprašoma Fioesterio energijos pernašos modeliu (angl. k. *fluorescence resonant energy transfer*, FRET), kuris remiasi tuo, kad molekulės aproksimuojamos kaip dipoliai, o juos veikia toliveikė dipolinė-dipolinė sąveika. FRET veikimui yra būtinas iš energijos tvermės dėsnio kylantis reikalavimas - donoro emisijos ir akceptorius sugerties spektrų sanklota. Fioesterio pernašos sparta aprašoma:

$$k_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (3)$$

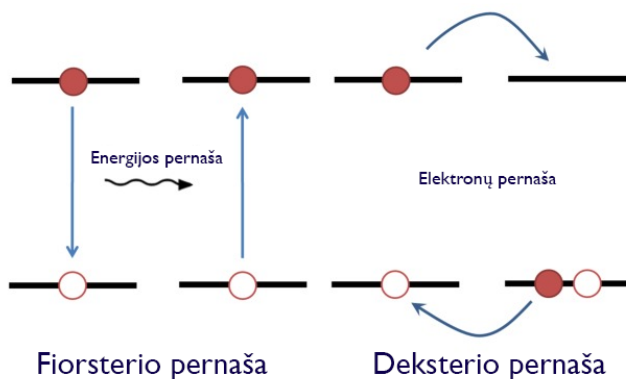
kur τ_D yra donoro fluorescencijos gyvavimo trukmė pamatuota kai nėra akceptorius molekulių, R_0 yra Fioesterio spindulys ir R yra atstumas tarp donoro ir akceptorius molekulių.

Fiorsterio pernaša stipriai priklauso nuo atstumo tarp molekulių ir šis modelis geriausiai veikia tada, kai atstumas tarp molekulių yra gan didelis (~ 10 nm).

Tarpmolekuliniam atstumui esant ~1 nm dažniausiai naudojamas Deksterio energijos pernašos modelis, o sąveika priklauso nuo erdvinės sanklotos tarp donoro ir akceptoriaus elektrono banginių funkcijų. Kadangi ši pernaša yra koreliuotas dviejų elektronų mainų procesas, šiuo atveju yra leidžiama tripletinių sužadinių energijos pernaša. Tad ši teorija dažnai naudojama aprašant tripletinių būsenų pernašai. [16] Deksterio energijos pernaša aprašoma:

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int_0^\infty E_D(\nu) A_A(\nu) d\nu, \quad (4)$$

čia $Z^2 \sim \exp(-2R/L)$, E_D ir A_A yra sunormuoti spektrai atitinkamai donoro ir akceptoriaus, L yra Boro spindulys, kuris paprastai būna 0,1-0,2 nm. Fiorsterio ir Deksterio energijos pernašos modeliai palyginti **1.4. paveiksle**.



1.4.pav. Fiorsterio (kairėje) ir Deksterio (dešinėje) energijos pernašos modeliai.

Adaptuota pagal [16].

1.6. Šiluma aktyvuota uždelstoji fluorescencija (TADF)

Pagal sukinių statistiką, rekombinuojanys krūvininkai turėtų sukurti 25% singuletinių eksitonų ir 75% - tripletinių. Ši statistika patvirtinama daugelyje molekulinėse sistemose. Singuletiniai eksitonai greitai užgęsta ir jie sukuria pradinę (angl. *prompt*) fotoluminescenciją – fluorescenciją. Spindulinis tripletinių eksitonų gesimas vadinamas fosforescencija ir paprastai yra stebimas tik žemose temperatūrose. [10]

Taip pat galima eksitonų savitarpio anihiliacija, kuri būna kelių tipų: SSA (angl. k. *singlet-singlet annihilation*), STA (angl. k. *singlet-triplet annihilation*) ir TTA (angl. k. *triplet-triplet annihilation*). Anihiliuojant dviems singuletiniams eksitonams vyksta SSA ir gaunamas vienas singuletinis eksitonas sužadintoje ir kitas pagrindinėje būsenoje:



Singuletiniai eksitonai tarpusavyje anihiliuoja retai, tad dažnesnis yra STA atvejis:



Vykstant tripletų savitarpio anihiliacijai – TTA – įmanomi keli atvejai:



Nors antrasis TTA kelias yra statistiškai dažnesnis, OLED prietaiso našumui didinti dažniau plėtojamas pirmasis atvejis. Pastarojo proceso metu sukuriamas vienas singuletinis eksitonas sužadintoje būsenoje, kuris gali rekombinuoti spinduliniu būdu. Taip išnaudojami nespinduliniai tripletiniai eksitonai šviesai generuoti. Tokių spinduliuojančių singuletinių eksitonų gyvavimo trukmė artima fosforescencijai, tačiau jie vadinami uždelstąja fluorescencija. Svarbu paminėti, kad TTA procesas yra bimolekulinis, tad geriausiu atveju tik pusė esančių tripletų gali tapti singuletiniais eksitonais. [17]

Uždelstoji fluorescencija gali būti stebima ne tik TTA proceso metu. Kuriant išskirtinio dizaino molekules galima pasiekti ypač mažą, ≤ 100 meV, energinį skirtumą ΔE_{ST} tarp sužadintų singuletų S_1 ir tripletų T_1 būsenų. Toks reikalavimas padidina atgalinės interkombinacinės konversijos tikimybę (angl. rISC, *reverse intersystem crossing*) [10]. Svarbiausia proceso dalis – k_{rISC} – apskaičiuojama pasinaudojus šiomis formulėmis:

$$\Phi_{ISC} = 1 - \Phi_{PF}, \quad (9) \quad \Phi_F = \Phi_{PF} + \Phi_{DF}, \quad (10)$$

$$k_{rISC} = \frac{\Phi_{rISC}}{\tau_{DF}} \cdot \frac{\Phi_F}{\Phi_{PF}}, \quad (11) \quad \Phi_{rISC} = \frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{ISC} \cdot \Phi_F}, \quad (12)$$

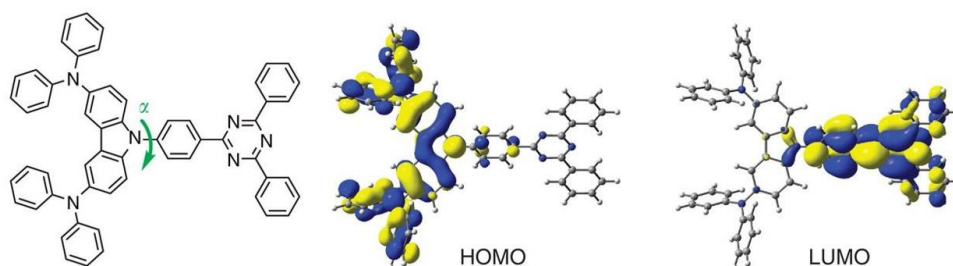
čia Φ_{ISC} – interkombinacinės konversijos našumas, Φ_F – fotoluminescencijos našumas, Φ_{PF} – pradinės fluorescencijos našumas, Φ_{DF} – uždelstosios fluorescencijos našumas, Φ_{rISC} – atgalinės interkombinacinės konversijos našumas, k_{rISC} – atgalinės interkombinacinės konversijos sparta, τ_{DF} – uždelstosios fluorescencijos trukmė [18] [19]. Φ_{DF}/Φ_{PF} vertė (dar žymima n arba DF/PF) yra gaunama integruojant FL gesimo kinetikų kreives. Jeigu $\Phi_{DF}/\Phi_{PF} > 4$, tuomet aproksimuojama, kad nevyksta nespindulinė relaksacija iš tripletinių lygmenų, t.y. $\Phi_{rISC} \approx 1$ ir (11) formulė supaprastinama:

$$k_{rISC} = \frac{1}{\tau_{DF}} \cdot \frac{\Phi_F}{\Phi_{PF}}, \quad (13)$$

rISC mechanizmas grąžina sužadinimą į singuletinę būseną, tad eksitonai gali rekombinuoti spinduliniu būdu be sukinių draudimo. Stebimas signalas atitinka fluorescencijos spektrą, bet pasižymi ilgesne trukme dėl ISC ir rISC procesų. TADF signalas susideda iš dviejų komponentų – pradinės (angl. k. *prompt*, PF) ir uždelstosios (angl. k. *delayed*, DF). Molekulės pasižymintios TADF gali turėti net 100% siekiantį kvantinį našumą, nes TADF procesas yra monomolekulinis ir nėra viršutinės ribos sukurti papildomus singuletinius eksitonus.

TADF procesui reikalingas mažas energijų skirtumas ΔE_{ST} , tuomet TADF aktyvavimui užtenka aplinkos terminės energijos $k_B T$ (k_B – Bolcmano konstanta), kuri kambario temperatūroje yra

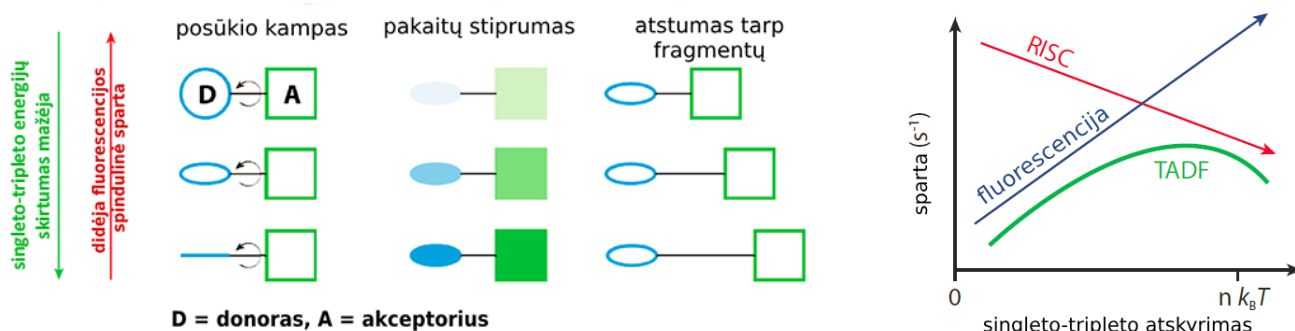
25.7 meV. Mažą energijų tarpą galima pasiekti užtikrinant silpną HOMO ir LUMO būsenų banginių funkcijų sanklotą (**1.5. pav.**). [20] [21]



1.5. pav. TADF junginio DACT-II cheminė struktūra, HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas. (pagal [21])

TADF junginiai pasižymi vidujmolekuline krūvio pernaša, dažniausiai jie sudaryti iš donoro ir akceptorius fragmentų, kurie yra erdviškai atskirti. Toks erdvinis atskyrimas sumažina energijų skirtumą tarp tripleto ir singuleto lygmenų, tačiau išlaiko aukštą molekulinės spindulinės rekombinacijos našumą. Dažniausiai TADF molekulėse HOMO orbitalė pasiskirsto donorinėje junginio dalyje, o LUMO - lokalizuojasi akseptoriuje. Tai ir yra erdvinis orbitalių atskyrimas, kuris leidžia išlaikyti mažą ΔE_{ST} . [10].

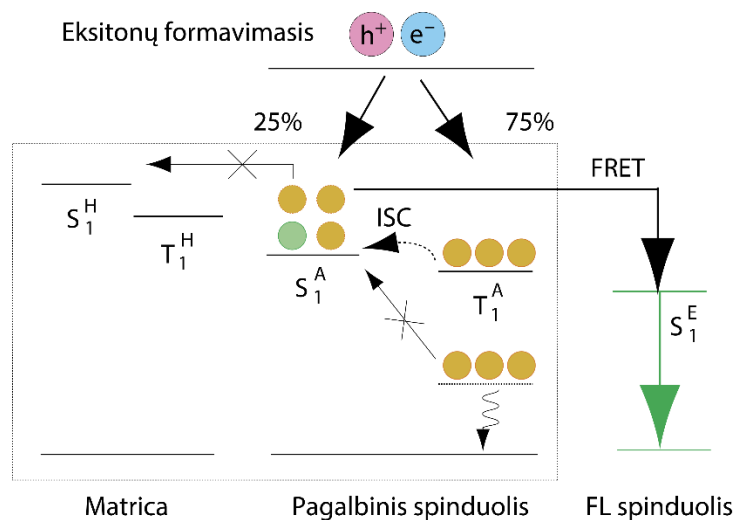
Erdvinis HOMO ir LUMO orbitalių atskyrimas molekulių dizaine galimas taikant kelias metodikas (**1.6. pav.**). Pirmasis leidžiantis sumažinti ΔE_{ST} yra stiprių donorinių ir akceptorinių pakaitų naudojimas molekulėse. Taip pat šį efektą galima pasiekti kuriant pasisukusias sistemas arba didinant atstumą tarp pakaitų. Tačiau šie molekulių dizaino sprendimai tuo pačiu mažina ir fluorescencijos spindulinę spartą, kuri junginiuose turėtų būti didesnė nei 10^6 s^{-1} , nes tai leidžia kompensuoti konkuruojančius nespindulinius kelius. Tad labai svarbu surasti molekules, kuriose yra subalansuotas tiek mažas S_1 ir T_1 lygmenų energinis skirtumas, tiek pakankamai sparti spindulinė relaksacija. [18]



1.6. pav. TADF molekulių dizainą lemiantys veiksniai ir jų įtaka proceso efektyvumui. Adaptuota pagal [22].

Be to, TADF mechanizmą galima pritaikyti kuriant pagalbinius spinduolius (angl. *assistant dopant*), kurie spinduliniame sluoksnyje veikia kaip efektyvi matrica (angl. k. *host*). Tokios matricos panaudojimo tikslas – sukaupti tripletinius eksitonus, kurie TADF būdu bus konvertuoti į

singuletinius, ir perduoti fluorescenciniam spinduliui. Taip galima pasiekti greitesnę spindulinę relaksaciją OLED ir išvengti žalingų procesų, tokių kaip TTA ar nespindulinių kanalų įsijungimas. Taikant šį metodą paprastai naudojamos mažos fluorescencinio spindulio koncentracijos, nes reikalingas didesnis atstumas tarp molekulių, kad sumažėtų Deksterio pernašos tikimybė, o tuo pačiu būtų užtikrinama spartesnė Fiersterio pernaša, kuri svarbi singuletiniams eksitonams pernešti. Pagalbinio spindulio panaudojimas, kaip tripletus konvertuojanti matrica, pavaizduotas **1.7. pav.** [6]



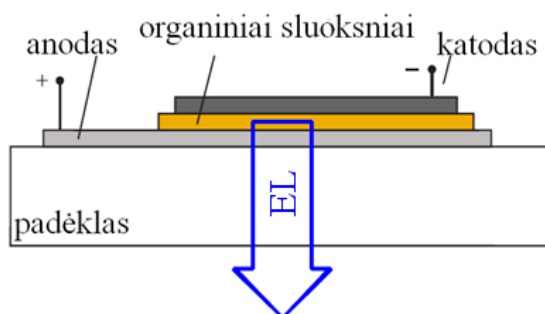
1.7. pav. Pagalbinio spindulio panaudojimas, kaip tripletus konvertuojanti matrica. Pavaizduoti matricos (virš. indeksas H), pagalbinio spindulio (A) ir fluorescencinio spindulio (E) singuletų bei tripletų energiniai lygmenys. FRET žymi Fiersterio pernašą. Adaptuota pagal [6].

TADF procesas yra stipriai gesinamas atmosferoje esančio deguonies, nes pastarojo tripleto energija yra mažesnė nei TADF medžiagų. Jei medžiaga yra apsupta deguonies, sužadinimas iš medžiagos tripletinio lygmens gali sparčiai pereiti į deguonies tripletinį lygmenį, kas lemia nespindulinę relaksaciją. Norint išvengti šio TADF našumą mažinančio proceso, tirpale esantį deguonį galima išstumti leidžiant argono arba azoto dujas. Kieto kūno fazėje esanti medžiaga nuo deguonies apsaugoma bandinio paruošimą atliekant inertinėje aplinkoje, o tyrimus – beorėje atmosferoje. Bet koku būdu pagaminti organiniai šviestukai įkapsuliuojami užklijuojant apsauginį stiklą, kuris neleidžia deguoniui bei drėgmei pažeisti prietaiso. [18]

1.7. Organinio šviestuko struktūra ir TADF-OLED

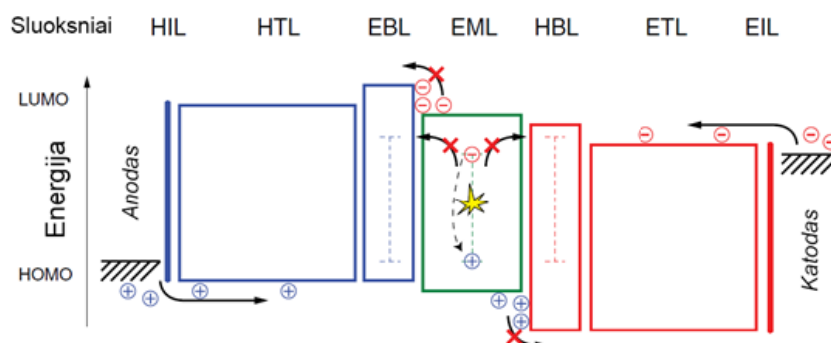
Organiniai šviestukai gaminami iš polimerinių arba mažamolekulinių junginių. Pagal paviršiaus pralaidumą generuojamai šviesai juos galime skirstyti į spinduliuojančius per viršutinį (angl. k. *top emitting*) arba apatinį (angl. k. *bottom emitting*) paviršių. Dažniausiai OLED gaminami vakuuminio garinimo metodu, tačiau vis labiau populiarėja sluoksnių formavimo iš tirpalo metodika, leidžianti atpiginti gamybą. Nors liejimo metodika leidžia pasiekti panašias kvantinio našumo vertes kaip ir vakuuminio garinimo technologija, iš tirpalo palieti sluoksniai dažnai pasižymi prastu stabilumu dėl didesnio defektų skaičiaus, tad tokie šviestukai greitai degraduoja [11].

Šiuolaikiniai organiniai šviestukai paremti heterosandūros veikimo principu ir susideda iš daugelio sluoksnių, kurių kiekvienas atlieka tam tikrą funkciją ir yra 5 - 100 nm storio. Dažniausiai stiklo arba plastiko padėklas padengiamas indžio alavo oksidu, kuris prietaise veikia kaip permatomas anodas. Toliau formuojami organiniai sluoksniai skylių injekcijai ir pernašai, spindulinis sluoksnis, elektronų pernašos ir injekcijos sluoksniai. Tada nusodinamas ličio fluorida arba cezio sluoksnis ir formuojamas katodas iš aliuminio arba sidabro. Katodas pasižymi savybe atspindėti šviesą, taip padidindamas į aplinką išspinduliuojamų fotonų kiekį. Taip pat, į OLED struktūrą gali būti papildomai įterpiami eksitonus blokuojantys ar sulaikantys sluoksniai. Apibendrinta OLED schema pavaizduota **1.8. pav.**



1.8. pav. Apibendrinta per apatinį paviršių spinduliuojančio OLED schema. Mėlyna rodykle pažymėta elektroliuminescencijos (EL) spinduliavimo kryptis.

1.9. pav. pavaizduota OLED sandara su funkciniais sluoksniais ir jų HOMO-LUMO energijos vertėmis, į kurias būtina atsižvelgti modeliuojant šviestuko sandarą, kadangi ta pati medžiaga gali būti panaudota skirtingoms funkcijoms priklausomai nuo kitų naudojamų junginių.



1.9. pav. Daugiasluoksnio OLED prietaiso sandara. Čia HIL – skylių injekcijos, HTL – skylių pernašos, EBL – elektronų blokavimo, EML – rekombinacijos ir spinduliavimo, HBL – skylių blokavimo, ETL – elektronų pernašos, EIL – elektronų injekcijos sluoksniai (pagal [23])

Organiniame šviestuke krūvininkai injektuojami per anodą ir katodą. Skylių ir elektronų pernašos medžiagos padeda krūvininkams pasiekti spindulinį sluoksnį, kuriame rekombinacijos metu išspinduliuojami fotonai. Spindulinis sluoksnis dažniausiai formuojamas legiruojant ambipolinę matricą spinduolio molekulėmis siekiant išvengti gryname sluoksnyje susidarančių agregatų ir prasto

spinduolio laidumo. Tačiau siekiant ženkliai supaprastinti prietaiso struktūrą ir gamybą, šiame darbe tiriami OLED būtent su grynais sluoksniais.

Šiuo metu išskiriami net trijų kartų organiniai šviestukai. Pirmieji buvo paremti fluorescencija, kai spinduoliai išnaudoja tik singuletinius eksitonus. Tokių OLED prietaisų išorinis kvantinis našumas siekdavo tik 5%, nes tik 25% suformuotų eksitonų yra singuletiniai, o šviesos išstrūkos ribojimas leidžia į aplinką išspinduliuoti tik penktadalį sugeneruotų fotonų.

Antrosios kartos šviestukai pasižymi efektyviu tripletinių būsenų išnaudojimu, nes yra naudojami fosforescenciniai spinduoliai. Molekulės turinčios sunkaus metalo atomą dėl padidintos sukinio-orbitos sąveikos gali spinduliuoti fotonus iš singuletinių ir tripletinių būsenų, taip pasiekdamos net 100% vidinį kvantinį našumą ir 20% išorinį kvantinį našumą. [24] [25]

Trečiosios kartos šviestukai paremti šiluma aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos (TADF) mechanizmu. TADF tikslas yra sujungti fluorescencijos ilgaamžiškumą su fosforescencijos našumu. Didžiausias siekis - sukurti metalo atomų neturinčius mėlynus spinduolius. Šiuo metu naudojami singuletiniais spinduoliais paremti mėlynos spalvos pikseliai užima apie 50% viso ploto, tačiau net pusė energijos yra iššvaistoma. TADF technologija leistų sumažinti pikselių plotą, taip sunaudojant mažiau energijos ir prailginant prietaiso baterijos tarnavimo trukmę, bet tuo pačiu išlaikant aukštą ekranų rezoliuciją. Šiomis dienomis vis dar dirbama siekiant sukurti medžiagas, kurios išlaikytų aukštą našumą prie didesnių srovių, t.y. būtų mažinamas efektas angl. k. vadinamas *roll-off*. Didžiausios pasaulio kompanijos (*LG, Samsung*) dirba ties TADF technologijos komercializavimu. [25] [26] [27] [28]

1.8. OLED šviesos išstrūka ir našumas

Šviesos išstrūką lemia sluoksnių lūžio rodikliai, kurie organiniame šviestuke būna keli ir jų vertės vidutiniškai svyruoja nuo 1,7 iki 2,2 bei priklauso nuo bangos ilgio. Dėl šios priežasties OLED sluoksniuose susiduriama su visiško atspindžio problema skirtingų medžiagų sąlyčio plokštumose. Šviesos modos, kurios dėl visiško vidaus atspindžio lieka organiniuose sluoksniuose arba ITO, vadinamos organinėmis modomis, o liekančios stikle – padėklo modomis. *Snell* dėsnio supaprastinimas leidžia aprašyti šviesos išstrūką OLED prietaisuose, jei padėklo lūžio rodiklis lygus 1,5 [29]:

$$\eta_{OUT} = \frac{1}{2n_{stiklo}^2} = 0,22, \quad (14)$$

Iš šios formulės matyti, kad nenaudojant jokių šviesos išstrūką gerinančių optinių struktūrų (pussferių, fotoninių kristalų ir kitų), maksimali šviesos išstrūka yra apie 22%.

OLED išorinis kvantinis našumas (angl. k. *external quantum efficiency*, EQE) priklauso nuo kelių charakteringų dydžių, kurie apibendrintai įvertinami naudojantis formule:

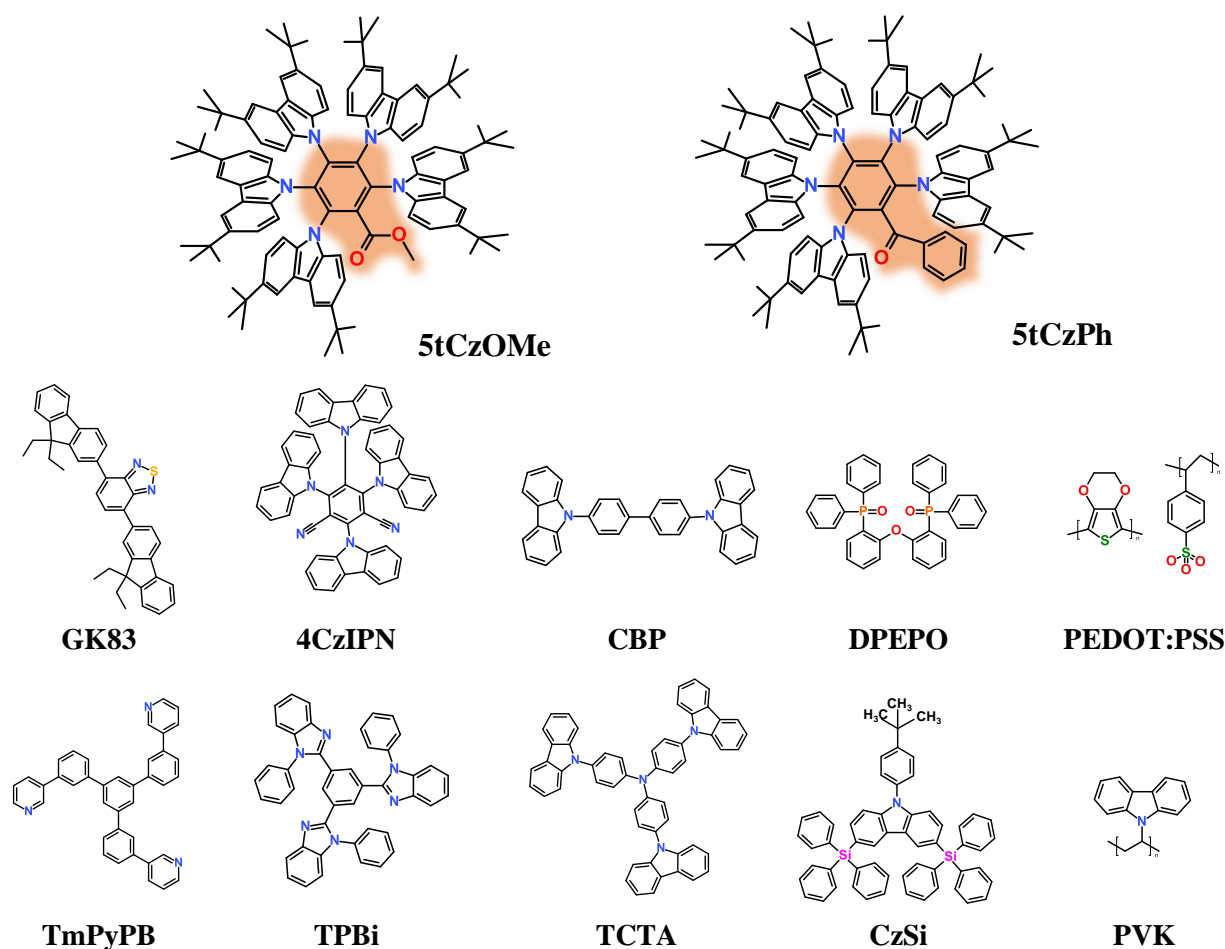
$$\eta_{EQE} = \gamma \cdot \eta_S \cdot \eta_{RAD} \cdot \eta_{OUT}, \quad (15)$$

čia γ yra krūvininkų balanso faktorius, nusakantis kiek eksitonų suformuojama kiekvienam injektuotam elektronui, η_{ST} – susidarančių spinduliuojančių eksitonų kiekis, fluorescenciniams spinduoliams jis yra 0,25, fosforescenciniams – 1, o TADF – gali kisti nuo 0,25 iki 1, priklausomai nuo rISC proceso našumo. η_{RAD} apibūdina sukurtų fotonų ir sukurtų eksitonų santykį, kuris įprastai lygus junginio fotoluminescencijos kvantiniam našumui. η_{OUT} apibūdina, kiek sukurtų fotonų patenka į išorę iš prietaiso struktūros. [30]

2. Tyrimo metodika

2.1. Tirti junginiai

Darbo metu buvo tiriami TADF spinduoliai **5tCzOMe** ir **5tCzPh** susintetinti prof. J. V. Gražulevičiaus vadovaujamoje mokslinių tyrimų grupėje Kauno technologijos universitete Polimerų chemijos ir technologijos katedroje (KTU PCTK) dr. Daliaus Gudeikos. Fluorescencinis spinduolis **GK83** susintetintas taip pat KTU PCTK, prof. S. Grigalevičiaus vadovaujamoje laboratorijoje. Kiti tyrime naudojami organiniai junginiai PEDOT:PSS, 4CzIPN, CBP, TPBi, TCTA, CzSi, DPEPO, PVK, TmPyPB yra komercinės, standartinės OLED gamybai naudojamos medžiagos. Junginių cheminės struktūros pavaizduotos **2.1. pav.**



2.1. pav. Tyrime naudotos medžiagos. Paryškinti naujų TADF junginių akceptoriniai pakaitai.

Abu TADF junginius sudaro fenilketono akceptoriai su prijungtais pentakarbazolo donorais. Specialiai liejimo metodu gaminamiems OLED spinduoliams prie donorinių pakaitų prijungiama tert-butyl grupė, kuri gerina medžiagų tirpumą ir mažina koncentracinį gesinimą. **5tCzOMe** pasižymi prijungtu metoksi pakaitu, o **5tCzPh** kaip pakaitas naudojamas fenilas. Fluorescencinis spinduolis **GK83** sudarytas iš dviejų fluorenų sujungtų per benzotiadiazolo pakaitą. Visų tyrime naudojamų organinių junginių HOMO, LUMO ir tripleto energijos vertės bei galimi sluoksnių panaudojimo būdai šviestuke pateikti **2.1. lentelėje**.

2.1. lentelė. Tyrime naudojamų organinių junginių HOMO, LUMO ir tripleto energijos vertės bei sluoksnių paskirtis šviestuke.

Junginys	HOMO, eV	LUMO, eV	E_{TRIPLET} , eV	Sluoksnių paskirtis
NPB [31]	-5,5	-2,34	2,4	HIL, HTL
PEDOT:PSS [32]	-5	-5,02	1,6	HIL, HTL
TCTA [33]	-5,7	-2,4	2,8	HTL, EBL
PVK [34]	-5,8	-2,2	2,6	HTL, EBL
CzSi [35]	-6	-2,5	3,02	TBL
CBP [36]	-6	-2,9	2,6	EL matrica
4CzIPN [37]	-5,8	-3,4	2,4	EML
5tCzPh	-5,9	-3,1	2,76	EML
5tCzOMe	-5,86	-3	2,88	EML
DPEPO [38]	-6,2	-2,4	3	ETL
TPBi [39]	-6,2	-2,7	2,7	EIL
TmPyPB [40]	-6,75	-2,75	2,78	ETL, EIL

2.2. Bandinių paruošimas

Prieš atliekant eksperimentus, diferencinės skenavimo kalorimetrijos (angl. k. *differential scanning calorimetry*, DSC) metodu nustatyta stiklėjimo temperatūra T_g . OLED prietaisams labai svarbi aukšta (> 100 °C) medžiagos stiklėjimo temperatūra tam, kad įprastomis sąlygomis veikiant prietaisui, sluoksniai išliktų amorfiniai, kieti ir tolygūs. Kauno technologijos universitete Cheminės technologijos fakultete atlikti eksperimentai parodė, jog **5tCzOMe** ir **5tCzPh** junginiai pasižymi aukštomis T_g vertėmis (203 °C ir 193 °C atitinkamai), formuoja amorfinius stiklus ir nesikristalizuoja, tad galime tikėtis gauti homogeniškus sluoksnius šviestukuose.

Tyrimai su tirpalais buvo atliekami naudojant 4 ml kiuvetes. Pasirinkta tirpalo koncentracija toluene lygi 10^{-5} mol/l. Į polimetilmetakrilato (PMMA) matricą įterptų ir gryųjų sluoksnių liejimas atliktas ant ozonu nuvalytų stiklo arba kvarco padėklų. Koncentratams su spinduoliais naudotas chloroformo tirpiklis. Liejimo procesas atliktas įprastomis atmosferos sąlygomis, besisukančio stalelio metodu (angl. *spin-coating*). Nugaravus tirpikliui gauti sluoksniai su 0,5 %, 1 % ir 2 % masės dalies (m. d.) molekulių koncentracijomis polimero matricoje bei grynieji sluoksniai.

OLED padėklai paruošiami taip pat įprastomis atmosferos sąlygomis. Pirmiausiai jie valomi atskirose vonelėse su miuiliu, dejonizuotu vandeniu, acetonu, 2-propanoliu, o tada nuvalomi ozonu.

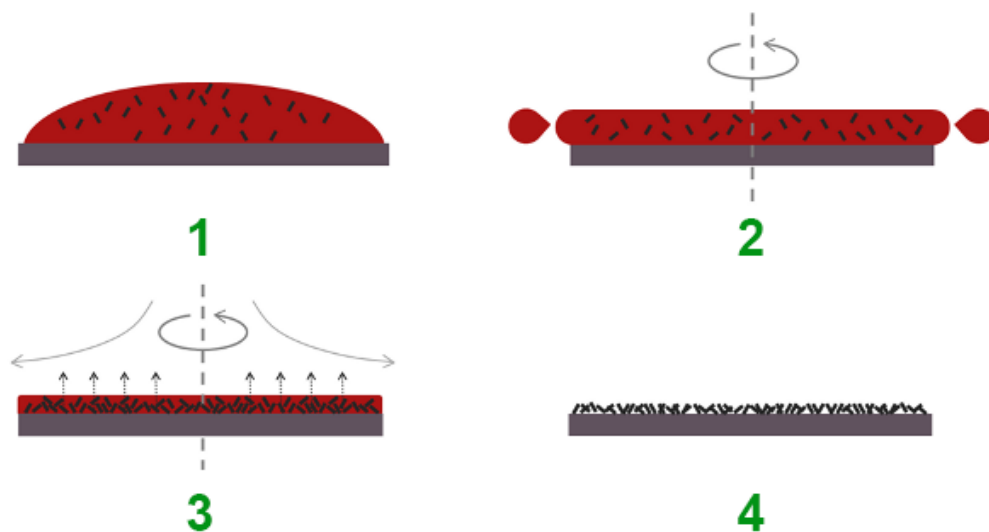
Liejimo metodu pagamintuose šviestukuose su grynais sluoksniais PVK polimeras tirpintas chlorobenzene, o spinduliniam sluoksniui naudotos medžiagos lietos iš cikloheksano tirpalų. Legiruotiems liejimo metodu pagamintiems šviestukams spindulinis sluoksnis lietas iš chloroformo tirpalų. Sekantys sluoksniai nusodinti vakuuminio garinimo būdu.

2.3. Besisukančio stalelio metodas

Tai metodas, kuris leidžia išgauti plonus, tolygaus storio sluoksnius ant plokščių paviršių. Mažas kiekis liejamos medžiagos yra užlašinamas viduryje padėklo ir pastarasis pradeda sukėti dideliu greičiu, kad išcentrinė jėga paskirstytų medžiagą ant padėklo. Metodo veikimo principas pavaizduotas **2.2. pav.** Šis metodas leidžia plėveles lieti ir ant jau besisukančio padėklo, taip pat sukimas gali vykti lėtai ar keliais greičiais. Metodika paremta tirpiklio išgaravimu, tad dažniausiai eksperimentuose naudojami greitai garuojantys tirpikliai. Gautojo sluoksnio storis priklauso nuo tirpalo klampumo ir koncentracijos. Didinant tirpalo koncentraciją dažniausiai gaunama tiesinė storio priklausomybė. Sluoksnio storiui įtakos turi ir kampinio greičio parinkimas pagal formulę:

$$t \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}}, \quad (16)$$

čia t – sluoksnio storis, ω – kampinis greitis [41].



2.2. pav. Besisukančio stalelio metodas. 1. Užlašinamas tirpalas. 2. Stelelis pradeda sukėti, išcentrinė jėga paskirsto tirpalą ant padėklo. 3. Besisukant tirpiklis garuoja. 4. Išgaravus tirpikliui lieka tik molekulės ant padėklo. Adaptuota pagal [41]

2.4. Sugerties ir fluorescencijos spektrų tyrimas

Sugerties spektrai buvo registruojami PerkinElmer Lambda 950 spektrometru. Fluorescencija detektuojama Hamamatsu PMA-11 CCD šviesolaidiniu spektrometru. Fluorescencija buvo registruojama bandinius žadinant kiekvienam iš jų parinktu bangos ilgiu pagal sugerties spektro tyrimų rezultatus.

2.5. Absoliutinio kvantinio našumos nustatymas naudojant integruojančią sferą

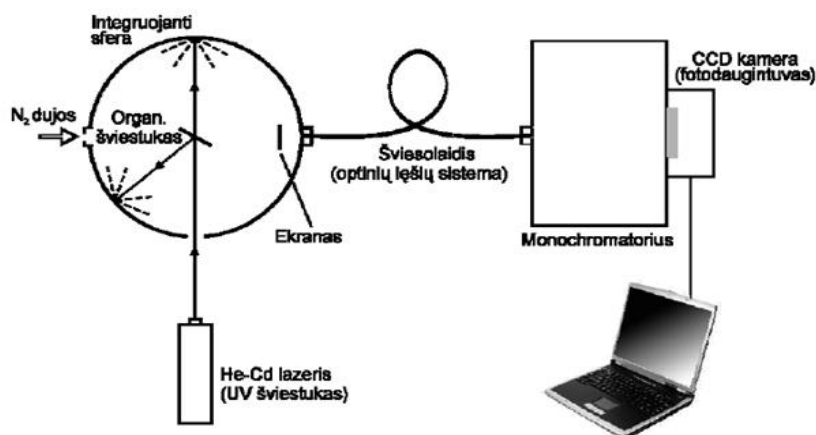
Kvantinis našumas parodo vyksmo, kurį sukėlė šviesos sugertis, našumą. Optinėje spektroskopijoje tai nusako sistemos, kuri pradžioje yra kitoje kvantinėje būsenoje, tikimybę susiformuoti duotojoje kvantinėje būsenoje. Fluorescencijos kvantinio našumas - tai išspinduliuotų ir sugertų fotonų santykis:

$$QY_L = \frac{N_i}{N_S} \quad (17)$$

čia N_i - išspinduliuoti fotonai, N_S - sugerti fotonai.

Tyrimė naudotas absoliutinio kvantinio našumo nustatymo metodas, kuriam reikalingos priemonės (2.3. pav):

- Integruojanti sfera (*SphereOptics*), kurios vidus padengtas beveik 100 % šviesos 350 – 1000 nm spektro ruože atspindinčia vidine danga *OptoWhite* (specialiu būdu užpurkštas BaSO₄)
- Ksenono lempa sujungta su monochromatoriumi, bandinio žadinimui
- Šviesolaidis, kuriuo surenkamas signalas
- Spektrometras, kurį sudaro monochromatorius ir fotodetektorius
- Kompiuteris, kuriuo valdoma sistema ir apdorojama informacija

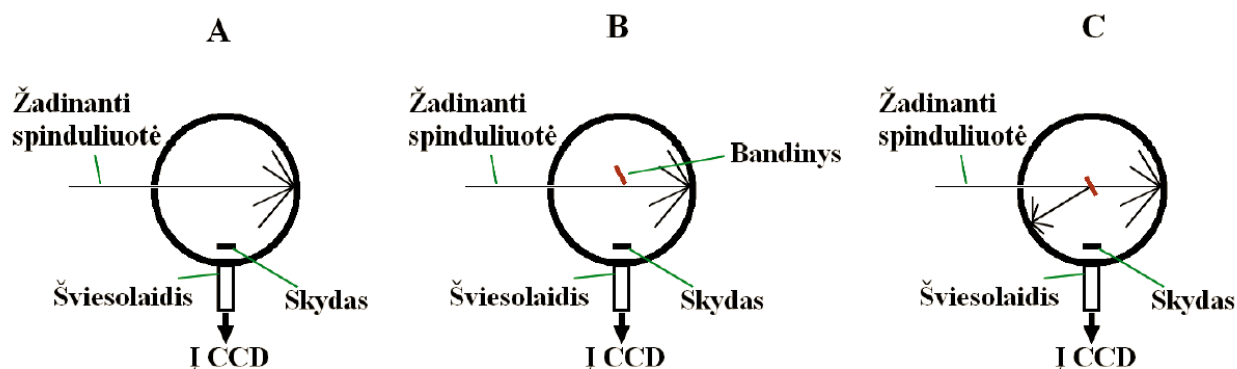


2.3. pav. Absoliutinio kvantinio našumo matavimo principinė schema.

Spinduliuotė, kuri žadina bandinį, yra sudaryta iš dviejų dalių:

1. Tiesiogiai bei lokaliai sužadina bandinį
2. Visą bandinio paviršių sužadina nuo sferos sienelių difuziškai atspindėta šviesa.

Norėdami nustatyti absoliutinės liuminescencijos kvantinį našumą, turime atlikti tris, skirtingų konfigūracijų, matavimus su integruojančia sfera. [15]



2.4. pav. Trys matavimo konfigūracijos naudojamos kvantinio našumo nustatyme: (a) tuščios sferos, (b) sferos su bandiniu viduje, kai žadinantis spindulys nukreipiamas į sferos sienelę ir (c) sferos su bandiniu viduje, kai žadinantis spindulys nukreipiamas į bandinį.

Matavimo konfigūracijos (**2.4. pav**):

- Tuščia sfera ir užregistruojamas tik sužadavimo šaltinio spektras
- Bandinys viduje, tačiau spindulys nukreipiamas į sferos sienelę, tad užregistruojama tik L_B dalis žadinančios spinduliuotės
- Bandinys viduje, žadinantis spindulys pirmiausia krenta į bandinį, kuriame dalis A sugerama, o $(1-A)$ dalis atspindima ir kiaurai pereina. Čia galioja sąryšis:

$$A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right) \quad (18)$$

čia L_b - žadinančios spinduliuotės spektro integralas (b) konfigūracijoje, L_c - žadinančios spinduliuotės spektro integralas (c) konfigūracijoje.

Galutinė išraiška absoliutiniam kvantiniam našumui apskaičiuoti:

$$QY = \frac{P_c - (1-A)P_b}{L_a A} \quad (19)$$

čia P_b - bandinio fluorescencija (b) konfigūracijoje, P_c - bandinio fluorescencija (c) konfigūracijoje, L_a - žadinančios spinduliuotės spektro integralas (a) konfigūracijoje.

2.6. Sužadavimo gyvavimo trukmės matavimas

Medžiagų fluorescencijos gesimas matuojamas sustiprinto intensyvumo CCD kamera (*Andor iStar iCCD*). Bandiniai žadinami pasirinktu bangos ilgiu pagal sugerties spektro smailę (šiuose tyrimuose naudoti 300 nm ir 350 nm žadinančių bangų ilgiai). Šviesą surenkančios kameros programinė įranga leidžia keisti vėlinimą (angl. k. *delay*) nuo žadinančio impulso pradžios ir registravimo trukmę (angl. k. *optical window*) matavimo metu. Rezultate gaunamas spektrų rinkinys, kuriame kiekvienas spektras išmatuotas tam tikru žinomu laiku nuo sužadavimo pradžios. Ši metodika leidžia registruoti bandinio spinduliavimą plačiame dinamine diapazone. Principinė matavimo schema ir eksperimento rezultatų atvaizdavimas programoje pateikti **2.5. pav.**

Kinetikų rezultatai dažniausiai pateikiami logaritminėje skalėje, nes fotono išspinduliavimas yra atsitiktinis procesas. Logaritminėje skalėje gauname tiesę, iš jos galime nustatyti gesimo trukmę, o jei yra netiesiškumų - kitus vyksmus.

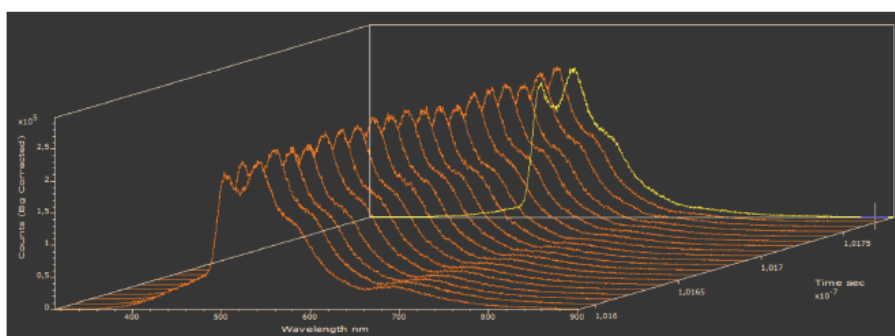
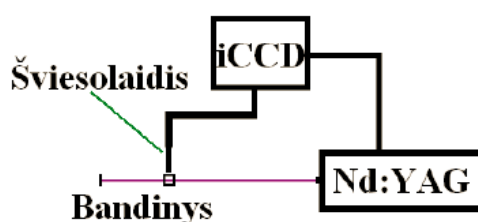
Eksponentinis gesimas aprašomas formule:

$$n(t) = Ae^{-t/\tau} \quad (20)$$

čia n - fotonu skaičius, A - pradinė vertė, τ – gesimo trukmė.

Išlogaritmavus šią eksponentę gauname:

$$\ln(n(t)) = \ln(A) - t/\tau \quad (21)$$



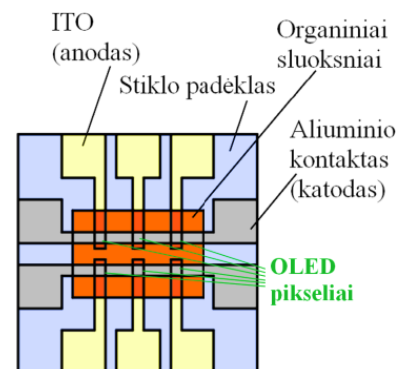
2.5. pav. Viršuje – principinė laikinės fluorescencijos ir uždelstosios fluorescencijos gesimų matavimo iCCD kamera schema, apačioje – gaunamų rezultatų – spektrų rinkinio, išskleisto laike – pavyzdys.

2.7. Šiluminis garinimas vakuume

Šiluminio garinimo vakuume technologija yra pats populiariausias organinių junginių ir metalo nusodinimo metodas gaminant šviestukus. Šiai technologijai reikalingos dvi vakuuminės kameros – organinėms medžiagoms ir metalams, kurios yra sujungtos maža pernešimo kamera (**2.6. pav.** kairėje). Sluoksnių formavimui yra būtinas aukštas vakuumo lygis (10^{-5} - 10^{-7} torr) bei kiekvienai medžiagai atitinkama kaitinimo temperatūra, kurios reguliavimas leidžia kontroliuoti sluoksnių formavimo spartą [42]. Garinimo procesas yra automatizuotas ir valdomas kompiuteriu.

Garinimo laikiklyje galima sutalpinti iki 9 kvadratinių (25 x 25 mm) padėklų, ant kiekvieno iš jų suformuojant 4 - 6 pikselius, priklausomai nuo parinktų šablonų (kaukių) (**2.6. pav.** dešinėje).

Suformavus reikiamus sluoksnius, OLED yra įkapsuliuojamas ant viršaus epoksidine derva pritvirtinant skaidrą stiklą. Įkapsuliuojimas apsaugo šviestuką nuo aplinkos drėgmės ir deguonies, kurie skatina medžiagų degradavimą.

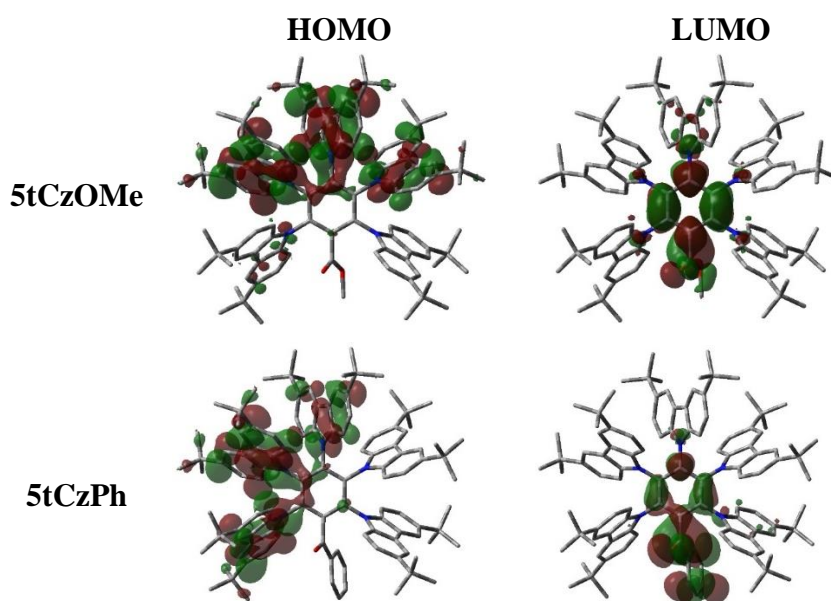


2.6. pav. Vakuuminio garinimo įranga VU FNI (kairėje) ir OLED padėklas (dešinėje).

3. Tyrimo rezultatai

3.1. Molekulinių būsenų kvantcheminis modeliavimas

TADF spinduliuolių **5tCzOMe** ir **5tCzPh** teoriniai DFT (angl. k. *density functional theory*) skaičiavimai atlikti VU FNI dr. Gedimino Kreizos. Molekulių geometrijos optimizavimas pagrindinėje būsenoje atliktas naudojant DFT B3LYP/6-31G(d) paketą. Rezultatai pavaizduoti **3.1. pav.** Skaičiavimai parodo, kad **5tCzOMe** molekulėje HOMO orbitalė pasiskirsčiusi ant trijų donorinių karbazolo pakaitų, o LUMO – ant akceptoriaus fenilo žiedo su metoksi grupės pakaitu. Panaši situacija matoma ir **5tCzPh** junginyje, tačiau čia HOMO orbitalė yra pasislinkusi ant kitų karbazolo šakų. Taip yra dėl to, kad krūvis persiskirto skirtingai dėl nevienodo molekulės pakaitų išsisukimo ir skirtingos junginių simetrijos.



3.1. pav. Tirtų spinduliuolių HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas.

Optimizavus molekulių geometriją nustatyta, kad **5tCzOMe** junginyje karbazolo pakaitai pasisukę nuo juos jungiančio fenilo žiedo per 63°-73°, o **5tCzPh** – per 64°-76°. Gautos HOMO, LUMO ir ΔE_{ST} vertės surašytos lentelėje. Rezultatai rodo, kad **5tCzPh** junginyje yra mažesnis ΔE_{ST} , tad galima daryti prielaidą, kad ši molekulė pasižymi spartesniu rISC procesu. Taip yra todėl, kad prijungtas fenilo pakaitas sumažina HOMO ir LUMO persiklojimą ir sužadinta būseną yra labiau lokalizuojama bei neišplinta link karbazolo pakaitų. Šie DFT skaičiavimai taip pat leidžia prognozuoti, kad molekulių liuminescencijos kilmė bus nulemta vidujmolekulinės krūvio pernašos, nes šių donor-akceptorinių junginių struktūrų HOMO ir LUMO orbitalės yra pakankamai atskirtos.

3.1. lentelėje pateiktos apskaičiuotos žemiausių singuletinio ir tripletinio sužadintų lygmenų energijų vertės bei jų skirtumas.

3.1. lentelė. DFT apskaičiuotos singuletinio ir tripletinio lygmenų vertės bei jų energijų skirtumas.

Junginys	$S_0 \rightarrow S_1$, eV	$S_0 \rightarrow T_1$, eV	ΔE_{ST} , eV
5tCzOMe	3,04	2,79	0,25
5tCzPh	2,69	2,64	0,05

3.2. Tirtų TADF junginių fotofizikinės savybės

Pirmoji darbo užduotis buvo ištirti optines naujų TADF junginių **5tCzOMe** ir **5tCzPh** savybes tirpaluose ir plonuose sluoksniuose. Liuminescencijos spektrai, kvantiniai našumai bei fluorescencijos gesimo kinetikos esant skirtingai spinduolio koncentracijai matricoje leido įvertinti medžiagų tinkamumą būti panaudotoms antrajai darbo daliai – organinio šviestuko kūrimui. Visus toliau pateiktus tyrimus atlikau pati, išskyrus jonizacijos potencialo nustatymą (3.3. skyrius)

3.2.1. Spektrai ir kvantiniai našumai

5tCzOMe ir **5tCzPh** junginių sugerties ir emisijos spektrai (**3.2. pav.**) nedaug skiriasi dėl panašios molekulinės struktūros. Virpesinių šuolių juostos tirpaluose yra išplitusios ir pasislinkusios į mažesnių energijų pusę dėl sąveikos su tirpiklio molekulėmis. Grynuose sluoksniuose matomi panašūs fluorescencijos spektrai kaip ir matricoje, tai rodo, kad molekulės pakuojasi netvarkiai, kai, tikėtina, nesudaro agregatų.

Kvantinių našumų matavimai atlikti ore (Φ_F) ir vakuume (Φ_F), nes pašalinus deguonį galime tikėtis kvantinio našumo išaugimo – vieno iš pagrindinių TADF bruožų, kuomet tripletai gali grįžti į singuletinį lygmenį dėl rISC proceso ir relaksuoti spinduliniu būdu. Toluene matuotų junginių Φ_F mažesnis, nes padidėja nespindulinė relaksacija dėl molekulės virpesių. Palyginus ore matuotų sluoksnių kvantinius našumus PMMA matricoje ir gryname sluoksnyje, matomas našumo išaugimas net tris kartus, nes gryname sluoksnyje sužadinimas gali migruoti ir lengviau pasiekti nespindulinius

centrus, tuo tarpu matricoje jis negali migruoti. Taip pat polimeras gali atlikti apsauginę funkciją – deguonis nepasiekia spinduolio molekulių. [43]. Iš bandinių pašalinus deguonį matomas žymus kvantinio našumo išaugimas visose terpėse, tad galime tikėtis, kad tirtuose junginiuose stebimas TADF mechanizmas.

3.2. lentelėje pateikiamos apibendrintos tirtų medžiagų fotofizikinės vertės praskiestuose tolueno tirpaluose, 1 % m. d. PMMA matricoje bei grynuose sluoksniuose, matavimus atlikus ore ir bedeguonėje aplinkoje.

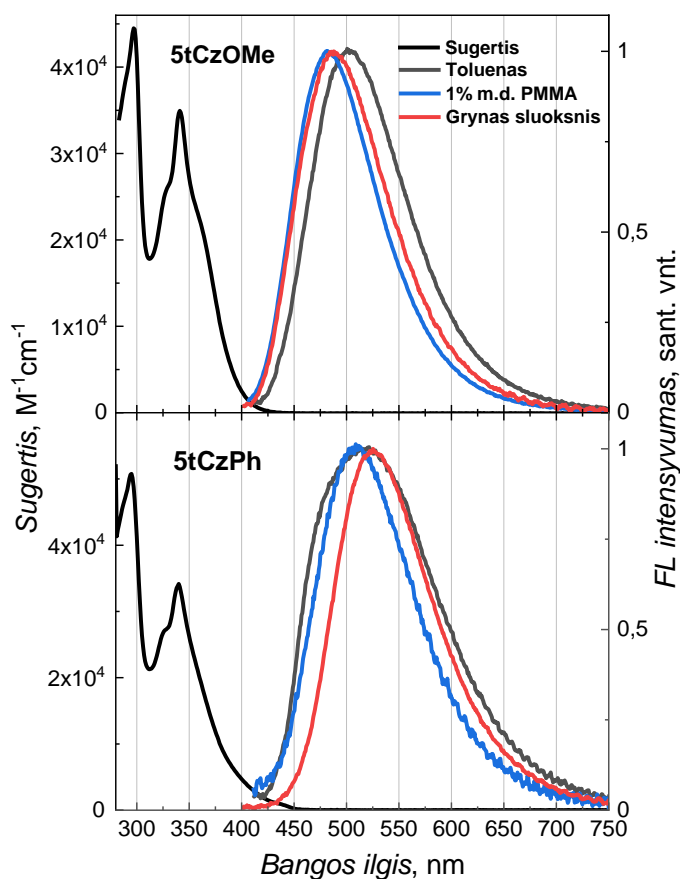
Bendras junginio kvantinis našumas Φ_F susideda iš pradinės ir uždelstosios FL kvantinių našumų. Remiantis (10) formule apskaičiuotos Φ_{PF} ir Φ_{DF} vertės, iš kurių akivaizdu, kad fluorescencijos emisija kyla

iš tripletinių būsenų, nes Φ_{DF} reikšmės beveik visose terpėse yra daugiau nei dešimt kartų didesnės už pradinės FL našumą. Tik **5tCzPh** tolueno tirpale šio efekto nestebime, nes pašalinus deguonį bendra junginio FL tik neženkiai padidėjo (nuo 6 % iki 8 %).

Pradinės ir uždelstosios FL našumą lemia ISC ir rISC procesų efektyvumas. ISC našumas (Φ_{ISC}) parodo, kiek tripletinių eksitonų yra sukuriama, rISC našumas (Φ_{rISC}) - kiek singuletinių eksitonų yra sukuriama per atgalinės interkombinacinės konversijos mechanizmą. Pasinaudojus (9) ir (12) formulėmis, apskaičiuotos Φ_{ISC} ir Φ_{rISC} vertės tirtiems TADF junginiams.

3.2. lentelė. TADF junginių praskiestuose tolueno tirpaluose bei 1 % m. d. PMMA ir grynuose sluoksniuose fotofizikinės charakteristikos: FL bangų ilgiai ties maksimumais, kvantinio našumo vertės ore ir vakuume, fluorescencijos pradinės (PF) ir uždelstosios dalies (DF) našumai, ISC ir rISC našumai, PF ir DF kinetikų gesimo trukmės, šių trukmių santykiai ir rISC koeficientas.

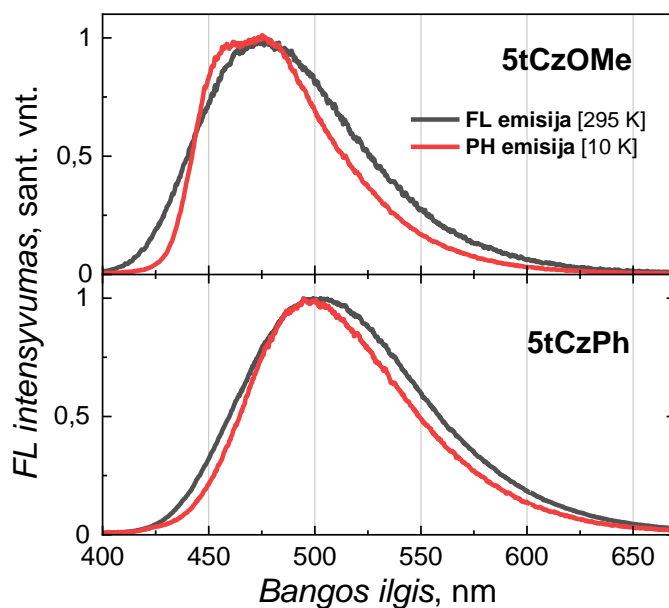
Junginys	Terpė	λ_{max} , nm	Φ_F , %	Φ_F , %	Φ_{PF} , %	Φ_{DF} , %	Φ_{ISC} , %	Φ_{rISC} , %	τ_{PF} , ns	τ_{DF} , μ s	DF/PF	k_{rISC} , μ s ⁻¹
5tCzOMe	Toluenas	500	8	43	3,8	39,2	96,2	94,8	4,7	1,9	10,3	5,64
	PMMA	477	33	43	1,9	41,1	98,1	97,5	6	2,3	22	9,75
	Grynas	477	10	48	3,4	44,6	96,6	96,2	3,4	1,8	13,2	7,59
5tCzPh	Toluenas	505	6	8	3,8	4,2	96,2	54,5	10	0,3	1,1	3,81
	PMMA	505	26	31	1,6	29,5	98,5	96,5	9,5	1,8	19	10,72
	Grynas	510	11	21	0,8	20,2	99,2	96,9	4,1	1	24,4	24,60



3.2. pav. 5tCzOMe (viršuje) ir 5tCzPh (apačioje) sugerties spektrai toluene ir fluorescencijos spektrai toluene, PMMA matricoje ir gryname sluoksnyje.

Pradinės ir uždelstosios FL našumą lemia ISC ir rISC procesų efektyvumas. ISC našumas (Φ_{ISC}) parodo, kiek tripletinių eksitonų yra sukuriama, rISC našumas (Φ_{rISC}) - kiek singuletinių eksitonų yra sukuriama per atgalinės interkombinacinės konversijos mechanizmą. Pasinaudojus (9) ir (12) formulėmis, apskaičiuotos Φ_{ISC} ir Φ_{rISC} vertės tirtiems TADF junginiams. Artimos 100% abiejų procesų našumo vertės rodo, kad abu junginiai pasižymi stipriu TADF mechanizmu [18]. Tačiau bendras junginių kvantinis našumas bedeguonėje aplinkoje siekia $\Phi_F = 20 - 44 \%$, tad labiausiai tikėtina, kad yra nugesinami tripletiniai eksitonai.

Norint įvertinti svarbų šiluma aktyvuojamo proceso parametą ΔE_{ST} , reikia palyginti emisijos spektrus skirtingose aplinkos temperatūrose (3.3. pav.). Kambario temperatūroje (295 K) matuotos fluorescencijos emisijos spektras stipriai persikloja su fosforescencijos spektru, kuris užfiksuotas bandinį atšaldžius iki 10 K. Krūvio pernašos spektrai pasižymi išplitimu, iš jų sunku nustatyti dominuojantį vibroną (spekto smailę), tad energijų skirtumas įvertinamas brėžiant liestinę per mėlynąjį kraštą tiek



3.3. pav. 5tCzOMe (viršuje) ir 5tCzPh (apačioje) fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai 1 % m. d. PMMA matricioje.

FL, tiek PH spektrams ir šias vertes atimant. Eksperimentiškai įvertintos ΔE_{ST} vertės svyruoja tarp 0,08 - 0,1 eV. Šių ir DFT būdu apskaičiuotų verčių skirtumą galima aiškinti tuo, kad DFT skaičiavimuose daroma prielaida, jog molekulės yra vakuume ir po sužadavimo jų geometrija nekinta, o eksperimento metu jos taip pat sąveikauja su polimero matricos molekulėmis.

3.3. lentelė. TADF junginių 1 % m. d. PMMA matricioje singuletinių ir tripletinių energijos lygmenų eksperimentinės vertės ir jų skirtumai. HOMO ir LUMO eksperimentinės vertės.

Junginys	$E_{0-0} S_1, eV$	$E_{0-0} T_1, eV$	$\Delta E_{ST}, eV$	HOMO, eV	LUMO, eV
5tCzOMe	2,96	2,88	0,08	5,86	3
5tCzPh	2,86	2,76	0,1	5,9	3,1

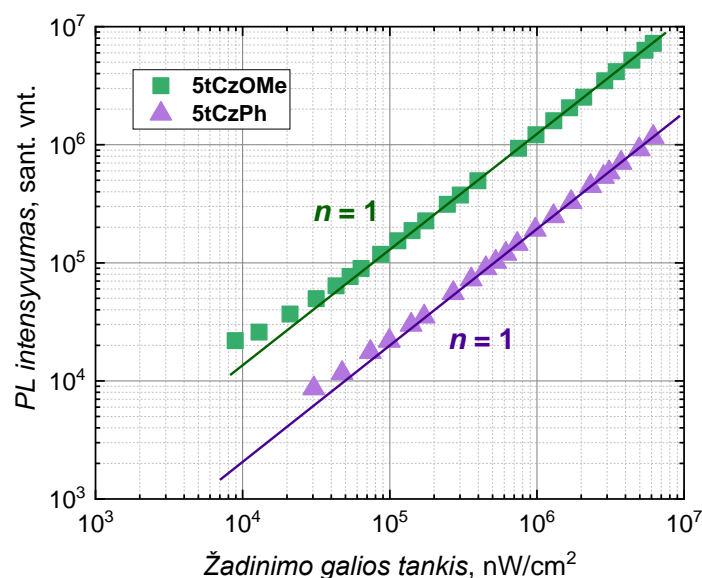
3.2.2. Fluorescencijos priklausomybė nuo žadinimo galios tankio

Norint įsitikinti, kad matuojama uždelstoji fluorescencija yra nulemta rISC proceso, o ne bandinyje vykstančio TTA, atliktas spinduliavimo intensyvumo nuo sužadinimo galios tyrimas grynuose sluoksniuose (3.4. pav.). Remiantis formule:

$$I = C * P^n, \quad (22)$$

čia I – fotoluminescencijos (PL) intensyvumas, C – proporcingumo koeficientas, P – sužadinimo galia, n – laipsnio rodiklis, kuris parodo, kokio tipo procesas vyksta bandinyje.

Gautos vertės rodo, kad fotoluminescencijos intensyvumai didėja proporcingai augant žadinimo galiai su laipsnio rodikliu artimu vienetui. Ši vertė įrodo TADF proceso vyksmą, kadangi tai monomolekulinis procesas. Eksperimento metu nustatyta, kad procesas stebimas net ir esant didelėms žadinimo galioms.



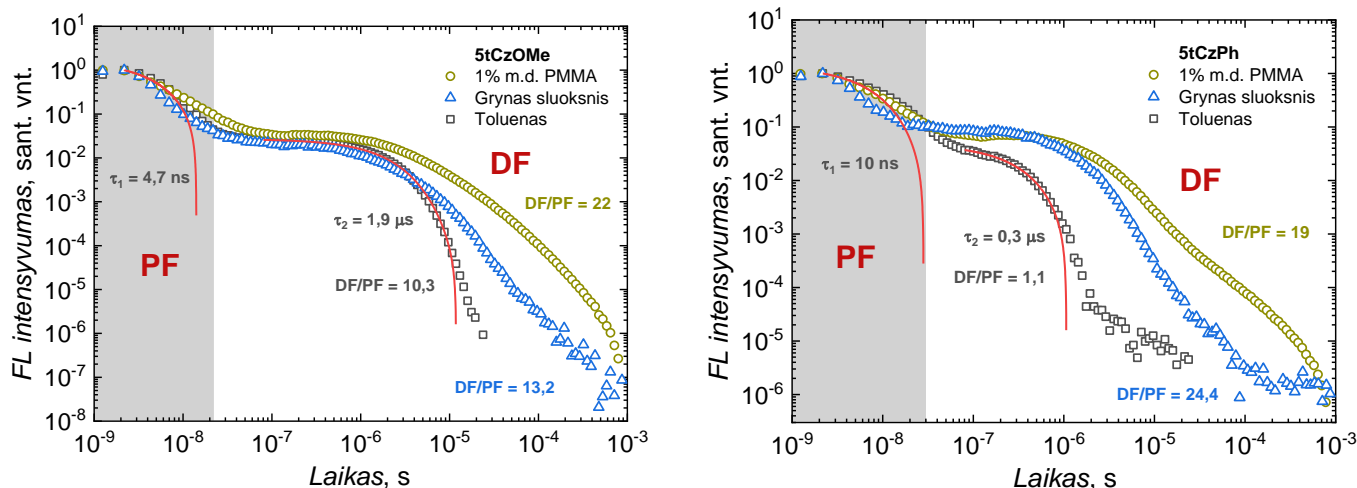
3.4. pav. 5tCzOMe ir 5tCzPh PL intensyvumo priklausomybės nuo žadinimo galios tankio.

3.2.3. Laikinės priklausomybės

Svarbi TADF junginių charakterizavimo dalis – fotoluminescencijos gesimo tyrimas. Laikinių priklausomybių matavimai atlikti su *Andor iCCD*, bandinius laikant išvakuotuotame kriostate, matavimai atlikti kambario temperatūroje ($T = 295$ K). Deguonies pašalinimas eksperimento eigai yra būtinas norint išvengti žalingo nespindulinės relaksacijos per deguonį kanalo. Gauti FL gesimo kinetikų rezultatai rodo, kad abiejuose junginiuose galime stebėti uždelstąją fluorescenciją. Tirpale matuotas FL gesimo kinetikas galima aproksimuoti vienksoponentine funkcija norint apskaičiuoti vidutinę FL gyvavimo trukmę. 3.5. pav. galima pastebėti, kad sluoksniuose matuotos FL gesimo kinetikos vėlesniuose laikuose išsiskiria dėl atsiradusių konformacijų ir molekulinės tinkle. Šios laikinės priklausomybės pasižymi daugiaeksoponente funkcija, kurią

aprosimuoti nebūtų teisinga, nes molekulės pasiskirsto labai plačia būsenų tankio funkcija ir spinduliuoja iš skirtingų energijos lygmenų.

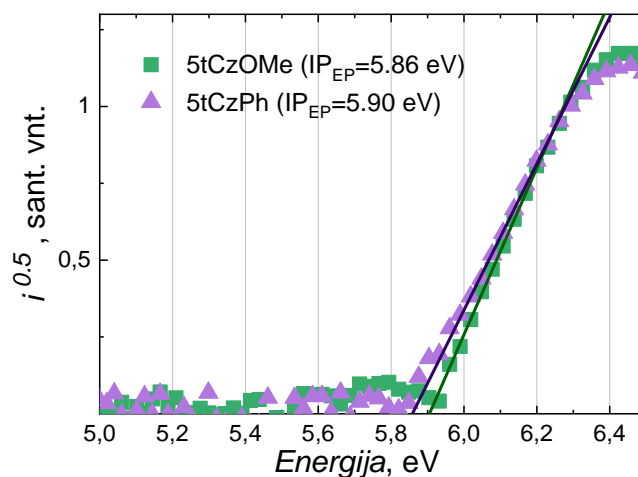
Nors **5tCzPh** pasižymi vidutiniškai ilgesne FL gesimo trukme ($\tau_1 = 6,8$ ns sluoksniuose ir $\tau_1 = 10$ ns tirpale), **5tCzOMe** rodo kur kas ilgesnę uždelstosios fluorescencijos kinetiką. Tai lemia didesnę uždelstosios ir pradinės fluorescencijos santykį (DF/PF), kuris parodo tripletų grįžimą į sužadintą singuletinį lygmenį ir pasiekiamas efektyvesnis rISC procesas.



3.5. pav. **5tCzOMe** (kairėje) ir **5tCzPh** (dešinėje) pradinės fluorescencijos (PF) ir uždelstosios fluorescencijos (DF) laikinės priklausomybės tirpale ir sluoksniuose. Ištinės kreivės žymi FL gesimo laike kreivių aproksimacijas tolueno tirpaluose.

3.3. Jonizacinis potencialas

Norint įvertinti HOMO ir LUMO reikšmes, Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete atlikti jonizacijos potencialo matavimai. Šis eksperimentas leidžia nustatyti HOMO vertę, kuri atitinka reikalingą energiją norint iš molekulės atimti elektroną. Gautos vertės pavaizduotos 3.6. pav. ir atitinka 5,86 eV junginiui **5tCzOMe** bei 5,9 eV – **5tCzPh**.



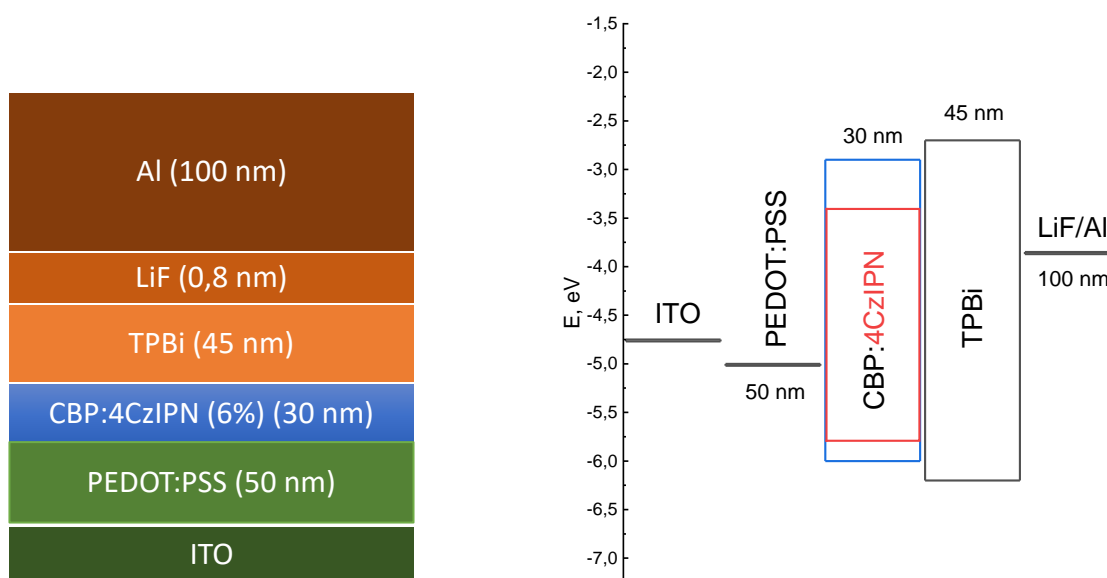
3.6. pav. Jonizacijos potencialas.

Iš sugerties spektro krašto nustačius draustinio energijų tarpo vertę E_g ir ją atėmus iš HOMO vertės, galima nustatyti LUMO energiją. **5tCzOMe** ir **5tCzPh** junginiams apskaičiuotos LUMO vertės atitinka 3 eV ir 3,1 eV atitinkamai.

3.4. Organinių šviestukų charakteristikos

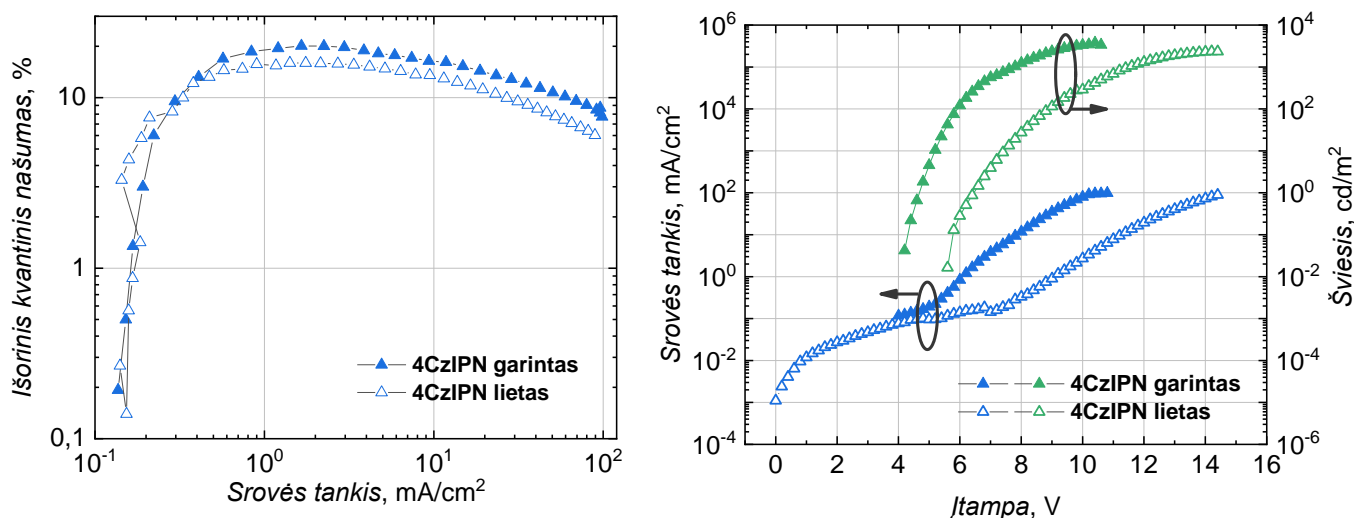
3.4.1. Atskaitinis 4CzIPN OLED

Norint įsitikinti, kad su VU FNI technologijų laboratorijoje naudojama įranga galima pagaminti šviestuką su patikimomis vertėmis, pirmiausia pabandyta atkartoti literatūroje pateikto organinio šviestuko gamybą [11]. Tam pasirinkta šiuo metu geriausius rezultatus (angl. k. *state-of-the-art*) liejimo metodu pasiekusi struktūra ITO / PEDOT:PSS (50 nm) / CBP:4CzIPN (6%) (30 nm) / TPBi (45 nm) / LiF (0,8nm) / Al (100 nm), kur PEDOT:PSS - skylių injekcijos ir pernašos, CBP:4CzIPN - spindulinis, TPBi - elektronų pernašos, LiF – elektronų injekcijos sluoksniai, o ITO ir Al – atitinkamai anodas ir katodas. Sluoksniai ir energinė diagrama pavaizduoti **3.8. pav.** Spinduolio 4CzIPN struktūra šiek tiek panaši į tyrime naudojamų junginių, nes kaip donorai taip pat naudojami karbazolo pakaitai, tačiau akceptorius – dicianofenilas. Už pagalbą kartu gaminant šviestukus liejimo ir garinimo būdu dėkoju VU FNI doktorantui Dovydu Banevičiui.



3.8. pav. Šviestukų su 4CzIPN spinduoliu struktūra ir energinė diagrama.

Šių šviestukų voltamperinės, šviesio ir kvantinio našumo charakteristikos pateiktos **3.9. pav.** Atlikus šviestukų charakterizavimą gautos vertės yra artimos literatūroje pateiktoms. Išorinis kvantinis našumas liejimo būdu siekė 16 %, o vakuuminio garinimo – 20 %. Literatūroje pateiktos reikšmės liejimo būdu – 18,5 %, vakuuminio garinimo – 18,8 %.



3.9. pav. Išorinio kvantinio našumo (kairėje), voltamperinės ir šviesio charakteristikos (dešinėje) šviestukams su **4CzIPN** spinduoliu, kurie pagaminti liejimo ir vakuuminio garinimo metodais.

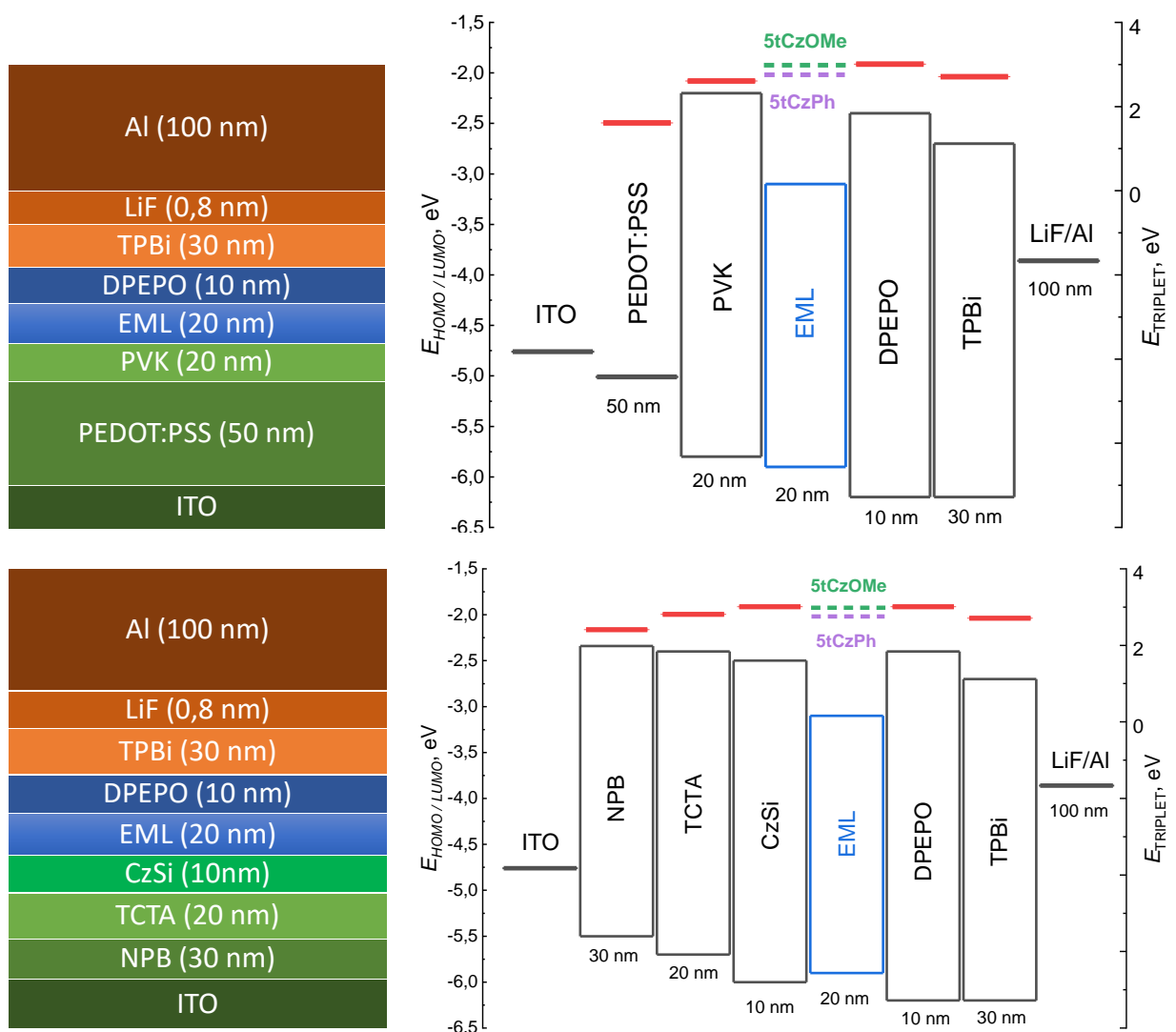
Kaip ir literatūroje, laboratorijoje vakuuminio garinimo metodu pagaminto OLED srovės tankis didesnis nei liejimo metodu. Šį srovės sumažėjimą gali nulemti prastesnė liejimo būdu suformuoto CBP sluoksnio morfologija [11]. Dėl pastarosios priežasties gaunamos ir blogesnės šviesio charakteristikos lietam OLED.

Tikslios pagamintų OLED prietaisų vertės nurodytos **3.4. lentelėje**.

3.4.2. OLED panaudojant naujus TADF junginius

Išitikinus, kad tiek gamybai, tiek charakterizavimui naudojami metodai yra patikimi, pagaminti organiniai šviestukai su naujais spinduoliais. OLED gaminimui pasirinktas grynas spindulinis sluoksnis, nes papildomos matricos nenaudojimas supaprastina technologinį procesą, be to, gryni sluoksniai pasižymėjo itin žemu fluorescencijos koncentraciniu gesinimu. Šviestukai gaminti tiek liejimo, tiek vakuuminio garinimo metodais norint palyginti, ar pigesniu - liejimo technologijos – būdu galima pasiekti panašias charakteristikas. Pasinaudojus (15) formule įvertintas galimas aukščiausias OLED elektroliuminescencijos (EL) išorinis kvantinis našumas (EQE). Tariant, kad visi injektuoti elektronai suformuoja eksitonus ($\gamma = 1$) ir visi eksitonai rekombinuoja spinduliniu būdu ($\eta_{ST} = 1$), bei šviesos ištrūkimo koeficientas yra 0,2, apskaičiuota teorinė EQE vertė OLED su grynu sluoksniu **5tCzOMe** junginiui lygi 9,6 %, o **5tCzPh** – 4,2 %.

Šviestukų struktūra naudojant liejimo metodą: ITO / PEDOT:PSS (60 nm) / PVK (20 nm) / **EML** (20 nm) / DPEPO (10 nm) / TPBi (30 nm) / LiF (0,8 nm) / Al (100 nm), o vakuuminio garinimo būdu - ITO / NPB (30 nm) / TCTA (20 nm) / CzSi (10 nm) / **EML** (20 nm) / DPEPO (10 nm) / TPBi (30 nm) / LiF (0,8 nm) / Al (100 nm), kur PEDOT:PSS - skylių injekcijos ir pernašos, PVK ir TCTA - skylių pernašos, CzSi - tripletus blokuojantis, **EML** – spindulinis (**5tCzOMe** arba **5tCzPh**), DPEPO ir TPBi - elektronų pernašos, LiF – elektronų injekcijos sluoksniai, o ITO ir Al – atitinkamai anodas ir katodas. OLED prototipų sluoksniai ir energinės diagramos pavaizduotos **3.10. pav.**



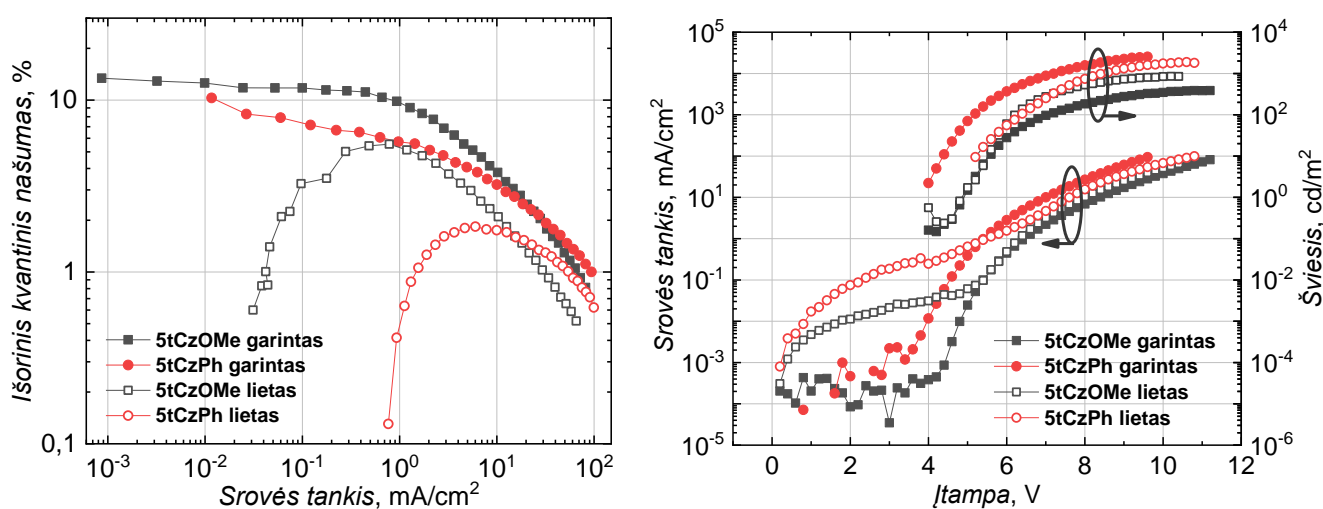
3.10. pav. Šviestukų struktūros ir energinės diagramos liejimo metodu (viršuje) ir vakuuminio garinimo (apačioje). Raudonomis linijomis pažymėti komercinių junginių tripletų energijos lygmenys E_{TRIPLET} , brūkšninėmis – spindulių **5tCzOme** ir **5tCzPh** E_{TRIPLET} .

Abi OLED struktūros skiriasi tik 2-3 skylių injekcijos ir pernašos sluoksniais tarp ITO padėklo ir spindulinio sluoksnių. Liejimo metodikoje susiduriama su ortogonalių tirpiklių problema, kai beveik neįmanoma paliesti daugiau nei 3 sluoksnių, nes ant viršaus liejamas tirpiklis gali pradėti tirpdyti prieš tai palietą sluoksnį. Dėl šios priežasties iki spindulinio sluoksnio buvo galima paliesti tik du papildomus sluoksnius. Skyles injektuojančios medžiagos PEDOT:PSS sluoksnio storis parinktas remiantis literatūra - 50 nm. Polimeras PVK (20 nm) pasižymi tinkamu HOMO lygmeniu, taip pat atskiria paviršines būsenas sandūroje, tad puikiai tinka pernešti skylėms, o dėl tinkamo LUMO lygmens – blokuoti elektronams. Tačiau PVK turi pakankamai žemą E_{TRIPLET} lygmenį, tad nepadeda lokalizuoti tripletinių eksitonų EML. Tyrime nebuvo įmanoma panaudoti skyles pernašančio junginio su aukšta E_{TRIPLET} verte, nes tokių komerciškai prieinamų medžiagų praktiškai nėra. Vakuuminio garinimo metodu pagamintuose šviestukuose skylės injektuojamos per 30 nm storio NPB sluoksnį. Toliau sudaroma patogi skylių pernaša su TCTA (20 nm), kurio, pagal HOMO lygmenį, turėtų pakakti skylėms difunduoti iki spindulinio sluoksnio. Tačiau, dėl minėtos tripletinių eksitonų

lokalizacijos EML, yra įterpiamas plonas (10 nm) CzSi sluoksnis, kuris pasižymi aukšta tripletinio eksitono energine verte ir negesina sugeneruotų eksitonų.

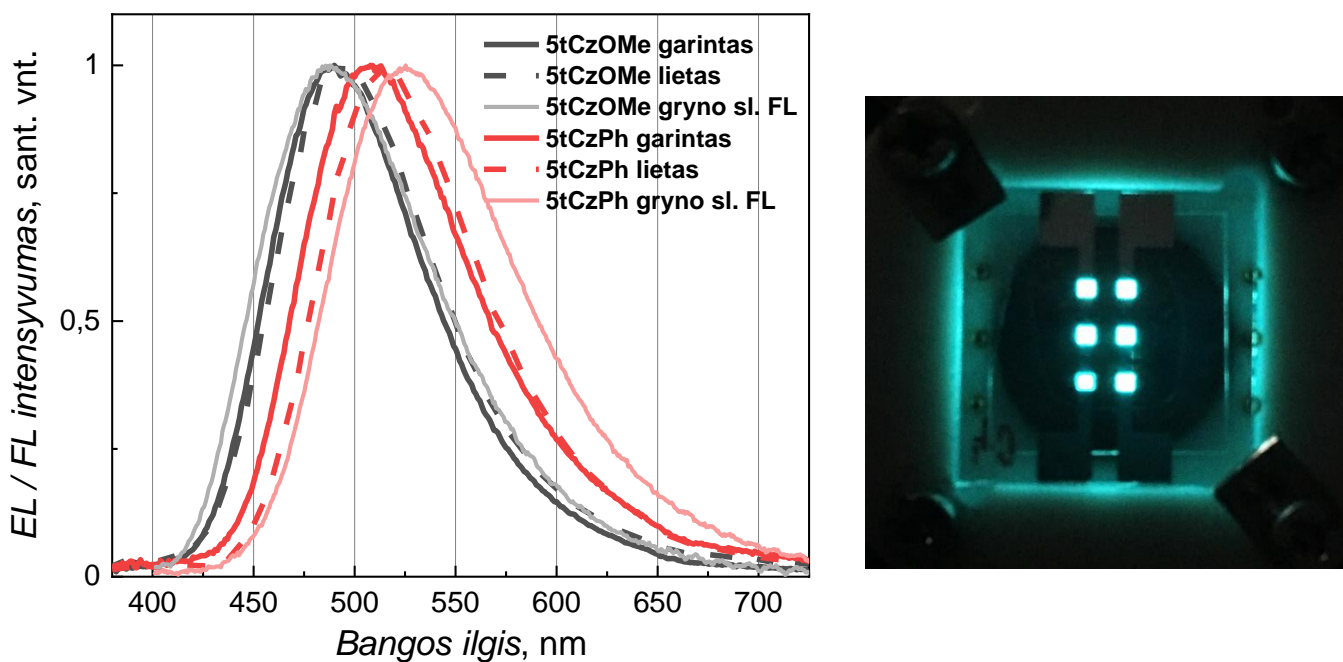
Organinių šviestukų su naujais spinduoliais elektrinės charakteristikos atvaizduotos **3.11. pav.** Skirtingai nuo vakuuminio garinimo būdu pagamintų OLED, didinant srovės tankį, lietu šviestukų kvantiniai našumai iš pradžių auga, kol pasiekia maksimalią vertę, ir tik tada mažėja. Taip yra dėl nepakankamo rekombinavusių krūvininkų kiekio esant mažoms įtampoms, kadangi eksitonus EML suformuoja ne visi injektuoti krūvininkai. Absoliuti EQE vertė lietuose OLED yra mažesnė, nes, kaip minėta anksčiau, šioje metodikoje nėra naudojama tripletinius eksitonus lokalizuojanti medžiaga tarp skyles pernešančio ir spindulinio sluoksnių. Dėl tos pačios priežasties EQE vertės yra kur kas mažesnės nei teoriškai apskaičiuotos. Vakuuminio garinimo metodu pagamintų šviestukų eksperimentinės EQE vertės viršija teoriškai apskaičiuotą ribą, nes junginių vidinio kvantinio našumo įvertinimas atliktas lietiems sluoksniams. Taip pat, garinimo metodas leidžia išlaikyti aukštesnį švaros lygį ir tolygesnį sluoksnių nusodinimą.

Voltamperinės charakteristikos rodo, kad esant mažoms įtampoms, lietu OLED srovės tankis yra didesnis. Tai galima paaiškinti kanalų susijungimu atliekant liejimo procesą. Tiek garintame, tiek lietame OLED didesnis srovės tankis gaunamas naudojant **5tCzPh** spinduolį, tikėtina, dėl geresnių krūvio pernašos savybių. Tai lemia ir geresnes šviesio charakteristikas. Liejimo metodu pagaminto šviestuko su **5tCzOMe** spinduoliu šviesio vertės yra aukštesnės nei garintame, dėl geriau tenkinamos krūvio balanso sąlygos. OLED pagaminti vakuuminio garinimo būdu pasižymi 4 V įsijungimo įtampa, tokia pati vertė matoma ir lietame OLED su **5tCzOMe** spinduoliu. Lietas OLED, kuriame naudotas **5tCzPh** spinduolis, įsijungia vėliau (5,5 V) galimai dėl mažesnio krūvininkų judrio spinduolyje.



3.11. pav. Išorinio kvantinio našumo (kairėje), voltamperinės ir šviesio charakteristikos (dešinėje) šviestukams su **5tCzOMe** ir **5tCzPh** spinduoliais, kurie pagaminti liejimo ir vakuuminio garinimo metodais.

Organinių šviestukų su tirtais TADF junginiais spinduliuotė yra žydros (angl. k. *sky blue*) spalvos, $\lambda_{\max} = 490 - 513 \text{ nm}$ spektro ruože. Lyginant OLED elektroluminescencijos spektrus (3.12. pav). matyti, kad liejimo ir vakuuminio garinimo metodais pagamintų šviestukų spektrai yra beveik vienodi. OLED su TADF spinduoliais spektrų maksimumai sutampa su fotoluminescencijoje užfiksuotos, o tai reiškia, kad elektroluminescencija yra nulemta to paties spindulinės rekombinacijos proceso.



3.12. pav. Šviestukų elektroluminescencijos spektrai (kairėje) ir vakuuminio garinimo būdu pagamintas OLED su **5tCzOMe** (dešinėje).

3.4. lentelė. Vakuuminio garinimo ir liejimo metodais pagamintų OLED išorinio kvantinio našumo literatūroje pateiktos (**4CzIPN**) arba teorinės (**5tCzOMe** ir **5tCzPh**) vertės, taip pat eksperimentinės išorinio kvantinio našumo, įsijungimo įtampos ir elektroluminescencijos spektro smailės vertės.

Spinduolis	OLED	$EQE_{TEOR}, \%$	$EQE_{EKSPER}, \%$	U_{ON}, V	λ_{EL}, nm
4CzIPN	Garintas	18,8 [11]	20	4,2	510
	Lietas	18,5 [11]	16	5,2	510
5tCzOMe	Garintas	9,6	13,4	4	490
	Lietas		5,5	4	495
5tCzPh	Garintas	4,2	10,3	4	510
	Lietas		1,8	5,5	513

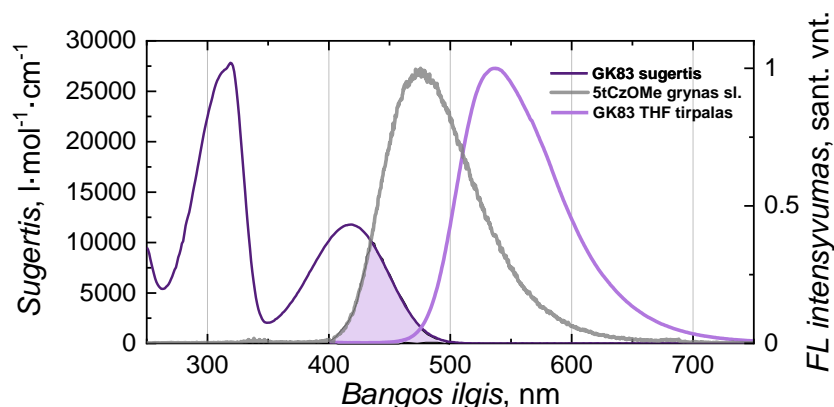
Gauti rezultatai rodo, kad gaminant OLED su grynais spinduolių sluoksniais galima pasiekti pakankamai geras elektroluminescencijos charakteristikas. Nors geresnės vertės gaunamos vakuuminio garinimo metodu, OLED su **5tCzOMe** spinduoliu EQE net liejimo metodu viršija maksimalią singuletinio šviestuko našumo vertę (5 %). Tai patvirtina, kad reikalingi tolimesni tyrimai kuriant aukšto tripleto polimerines ar mažamolekulines iš tirpalo liejamas medžiagas.

3.5. Fluorescencinio spinduolio panaudojimas tripletus konvertuojančioje TADF matricoje

Toliau tyrime **5tCzOMe** TADF spinduolis išbandytas kaip tripletus konvertuojanti matrica. Šiam mechanizmui tirti spindulinis sluoksnis turi būti legiruojamas: į TADF matricą įterpiamos singuletinio spinduolio **GK83** molekulės. Atlikti legiruotų sluoksnių fotofizikinių savybių ir liejimo metodu pagamintų OLED elektrinių charakteristikų tyrimai, esant 0,5 %, 1 % ir 2 % m. d. spinduolio koncentracijai TADF matricoje bei 5 % m. d. CBP matricoje.

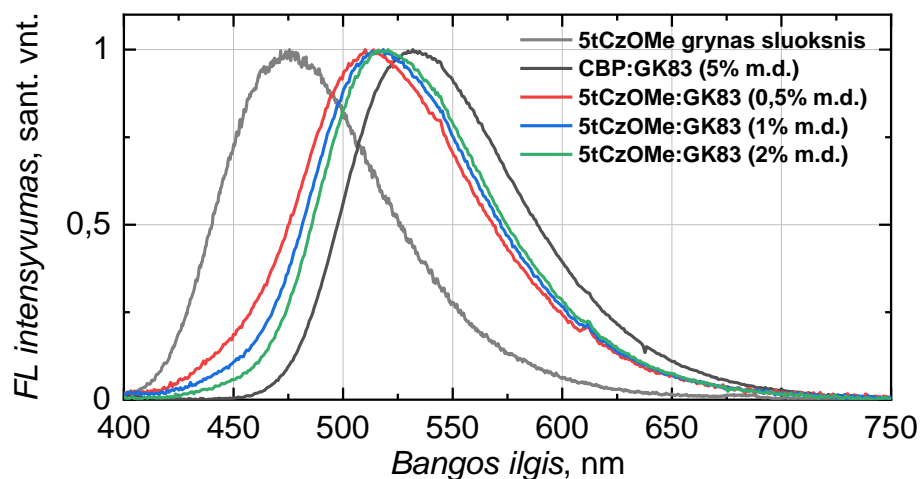
3.5.1. Legiruotų sluoksnių fotofizikinės savybės

Pirmiausia įsitikinta, kad akceptorius (**GK83**) sugerties spektras persikloja su donoro (**5tCzOMe**) fluorescencijos spektru, nes tai būtina efektyvios Fiersterio pernašos sąlyga (**3.13. pav.**). **GK83** fluorescencijos spektro smailė yra ties 540 nm, pasislinkus į ilgesniųjų bangų pusę lyginant su **5tCzOMe**. Tai reiškia, kad esant efektyviai energijos pernašai, legiruoti TADF matricos sluoksniai taip pat turėtų būti pasislinkti į raudonąją pusę lyginant su grynaisiais sluoksniais, nes emisija turi vykti iš spinduolio **GK83**.



3.13. pav. Fluorescencinio spinduolio **GK83** sugerties spektras tolueno tirpale ir fluorescencijos emisija THF tirpale. TADF junginio **5tCzOMe** fluorescencijos emisija gryname sluoksnyje. Užpildyta grafiko dalis žymi akceptoriaus sugerties ir donoro fluorescencijos emisijos spektrų persiklojimą.

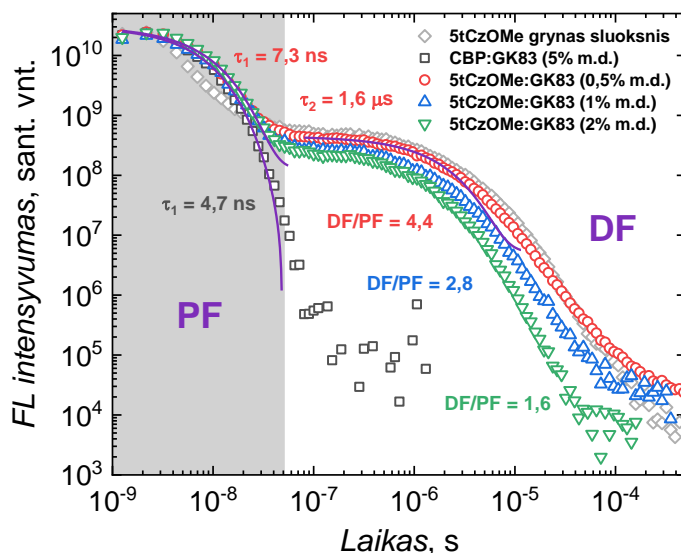
Toliau atlikti tyrimai keičiant molekulių koncentraciją matricoje. **3.14. paveiksle** galima pastebėti, kad fluorescencijos spektro padėtis beveik nesikeičia didinant spinduolio koncentraciją nuo 0,5 % iki 2 % m. d. ir yra ties 517 nm. Palyginimui išmatuota fluorescencinio spinduolio **GK83** įterpto į įprastą CBP matricą emisija. Pastarajai stebimas 20 nm poslinkis į ilgujų bangų pusę, kuri galėjo lemti poliškesnę terpę bei geresnę energijos pernašą iš matricos į spinduolį. Taip pat, legiruotų sluoksnių fluorescencijos spektrai akivaizdžiai pasislinkę į raudonąją pusę nuo **5tCzOMe** grynojo sluoksnio emisijos, o tai įrodo prieš tai padarytą prielaidą, kad spinduliavimas, daugiausia, vyksta iš singuletinio spinduolio. Tikslūs fotofizikinių eksperimentų rezultatai pateikti **3.5. lentelėje**.



3.14. pav. Fluorescencijos emisija legiruotuose 5tCzOMe ir CBP sluoksniuose, bei gryname 5tCzOMe sluoksnyje.

CBP:GK83 (5 % m. d.) sluoksniu kvantinio našumo vertė ore lygi 45,5 % ir išliko nepakitusi pašalinus deguonį, nes fluorescencijos emisijoje nedalyvauja tripletinės būsenos. 5tCzOMe:GK83 sluoksnių kvantiniai našumai ore augo didinant spindulio koncentraciją ir siekė nuo 16,2 % iki 32,8 %. Šios vertės išaugo iki 2,65 karto pašalinus deguonį, nes bedeguonėje aplinkoje tripletai nėra gesinami ir gali būti konvertuoti į singuletus. Didinant spindulio koncentraciją TADF matricioje kvantinis našumas išlieka nepakitęs ir siekia 45,6 %, tačiau mažėja uždelstosios (DF) ir pradinės fluorescencijos kinetikos gesimo santykis bei DF trukmė, nes gerėja Fiersterio pernaša

Išmatuotos uždelstosios fluorescencijos gesimo kinetikos atvaizduos 3.15. pav. Bandinyje CBP:GK83 (5 % m. d.) nėra matoma uždelstoji kinetikos dalis, nes naudoti junginiai nepasižymi TADF mechanizmu. Tuo tarpu, GK83:5tCzOMe bandiniuose uždelstoji dalis matoma ir jos santykis su pradine fluorescencija priklauso nuo spindulio koncentracijos, kuriai didėjant, mažėja DF/PF santykis, tad dėl efektyvesnės Fiersterio energijos pernašos sugeneruojama mažiau tripletų per interkombinacinę konversiją.



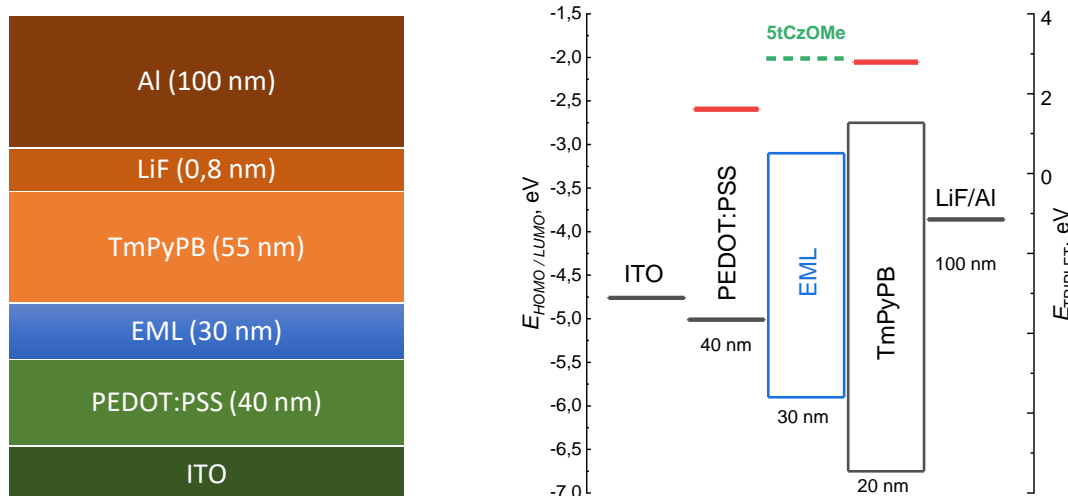
3.15. pav. Pradinės fluorescencijos (PF) ir uždelstosios fluorescencijos (DF) laikinės priklausomybės legiruotuose 5tCzOMe ir CBP sluoksniuose, bei gryname 5tCzOMe sluoksnyje. Ištisinės kreivės žymi FL gesimo laike kreivių aproksimacijas 0,5 % m. d. sluoksnyje.

3.5. lentelė. Legiruotų sluoksnių fotofizikinės charakteristikos: FL bangų ilgiai ties maksimumais, kvantinio našumo vertės ore ir vakuume, fluorescencijos pradinės (PF) ir uždelstosios dalies (DF) našumai, PF ir DF kinetikų gesimo trukmės ir šių trukmių santykiai.

	λ_{\max} , nm	Φ_f , %	Φ_{PF} , %	Φ_{DF} , %	τ_{PF} , ns	τ_{DF} , μ s	DF/PF
CBP:GK83 (5 % m.d.)	500	45,5	46	-	-	-	-
5tCzOMe:GK83 (0,5 % m.d.)	477	16,2	42,9	8,0	35,0	7,28	4,4
5tCzOMe:GK83 (1 % m.d.)	477	25,9	44,8	11,8	33,0	7,76	2,8
5tCzOMe:GK83 (2 % m.d.)	505	32,8	45,6	17,5	28,1	8,31	1,6

3.5.2. OLED su legiruotu spinduliniu sluoksniu

Pasivirtinus tripletus konvertuojančios matricos efektyvumui lietuose sluoksniuose, pagaminti organiniai šviestukai su spinduliniais sluoksniais turinčiais 0,5 %, 1 % ir 2 % m. d. spinduolio GK83 koncentraciją. Pasinaudojus fotofizikiniuose tyrimuose gautais rezultatais ir (13) formule, įvertintos aukščiausios galimos OLED EQE vertės (**3.6. lentelė**). Organiniai šviestukai pagaminti liejimo technologijos metodu, jų struktūra ir energinė diagrama pavaizduotos **3.16. pav.** Nors literatūroje paprastai naudojama papildoma, aukšto draustinio energijų tarpo matrica, šiame tyrime bandyta supaprastinti technologinį procesą ir spinduliniame sluoksnyje naudoti tik dvi medžiagas: TADF matricą ir fluorescencinį spinduolį.



3.16. pav. Šviestukų su tripletus konvertuojančia matrica struktūra ir energinė diagrama. Raudonomis linijomis pažymėti komercinių junginių tripletų energijos lygmenys E_{TRIPLET} , brūkšnine – spinduolio **5tCzOMe** E_{TRIPLET}

Šviestukų struktūra susideda iš ITO / PEDOT:PSS (40 nm) / **EML** (30 nm) / TmPyPB (55 nm) / LiF (0,8 nm) / Al (100 nm), čia PEDOT:PSS - skylių injekcijos ir pernašos, EML – spindulinis (**5tCzOMe:GK83** arba **CBP:GK83**), TmPyPB - elektronų pernašos, LiF – elektronų injekcijos sluoksniai, o ITO ir Al – atitinkamai anodas ir katodas.

OLED struktūrai pasirinktos standartinės organinių šviestukų gamyboje naudojamos medžiagos. Pirmiausiai ant ITO padengto padėklo paliejamas PEDOT:PSS, kuris naudojamas skylių

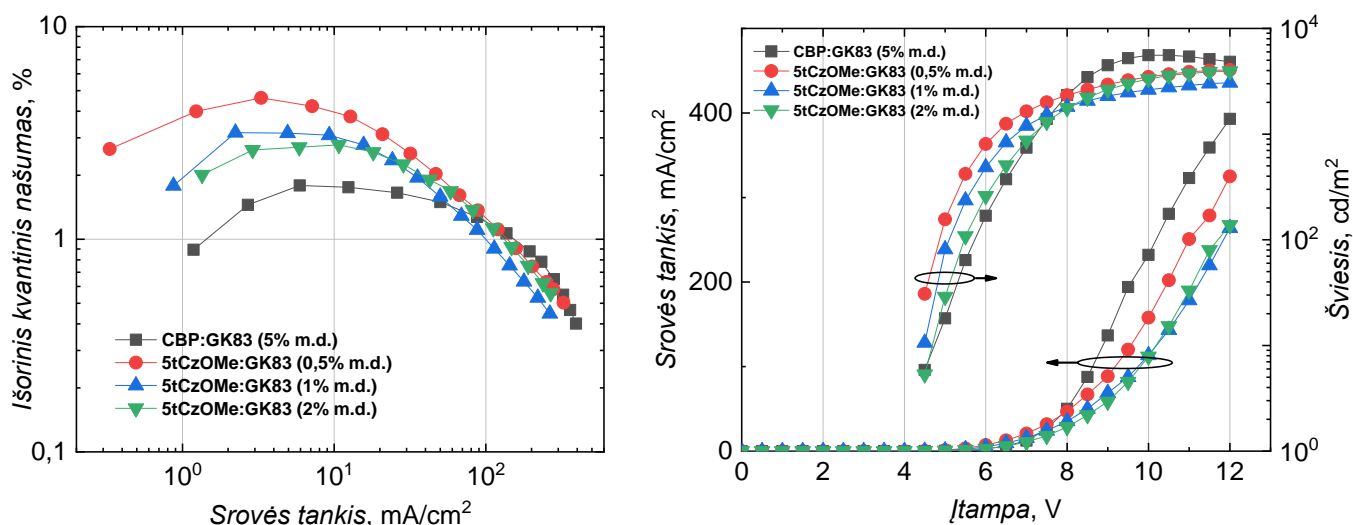
injekcijai ir pernašai. Toliau seka legiruotas spindulinis sluoksnis. Elektronus injektuojanti ir pernešanti medžiaga TmPyPB puikiai tinka pagal savo HOMO ir LUMO lygmenis.

Organinių šviestukų charakteristikos su singuletniu spinduoliu legiruotu spinduliniu sluoksniu atvaizduotos **3.17 pav.** Galima pastebėti, kad TADF matricos panaudojimas spinduliniame sluoksnyje pasiteisina, nes gautos iki 2,5 karto didesnės išorinio kvantinio našumo (EQE) vertės nei naudojant įprastą CBP matricą optimizuotame OLED.

Šviestuke su įprasta CBP matrica gautas išorinis kvantinis našumas (EQE) lygus 1,8 % ir beveik siekia teorinę ribą 2,3 %, o tai reiškia, kad šviestuko gamyba yra optimizuota. Svarbu paminėti, kad singuletnių šviestukų našumas yra labai žemas, nes tik ketvirtadalis sugeneruotų krūvininkų yra išspinduliuojami. Tuo tarpu, OLED su legiruota TADF matrica teorinės vertės EQE svyruoja tarp 8,58 – 9,12 %, ir tai yra apie pusę apskritai įmanomo pagaminti OLED EQE (apie 20 %).

Didžiausiu našumu pasižymėjo šviestukas su mažiausiai legiruotu spinduliniu sluoksniu (**5tCzOMe:GK83 (0,5 % m. d.)**) ir siekė 4,6 %. Išmatuotos EQE vertės didinant spinduolio koncentraciją mažėja, nes vykstant elektriniam sužaditimui, dalis tripletinių eksitonų kuriami ant fluorescencinio spinduolio, tad yra prarandami nespinduliniu būdu. Eksperimentinės OLED su tripletus konvertuojančia matrica EQE vertės yra 2 – 3 kartus mažesnės (2,8 -4,6 %) nei teorinės, kaip ir šviestukų su gryniais sluoksniais atveju (žr. **3.4. lentelę**), nes nėra išstobulinta liejimo technologija ir didelę įtaką šviestuko našumui turi PEDOT:PSS sluoksnio morfologija.

Visi šviestukai pasižymi 4,5 V įsijungimo įtampa. Aukštesnės šviesio ir srovės tankio charakteristikų vertės gautos šviestukuose su CBP matrica, tai lemia geresnė krūvio pernaša iš matricos į spinduolį šiame sluoksnyje. Šios charakteristikos prastėja didinant spinduolio koncentraciją, kaip ir lyginant EQE vertes.

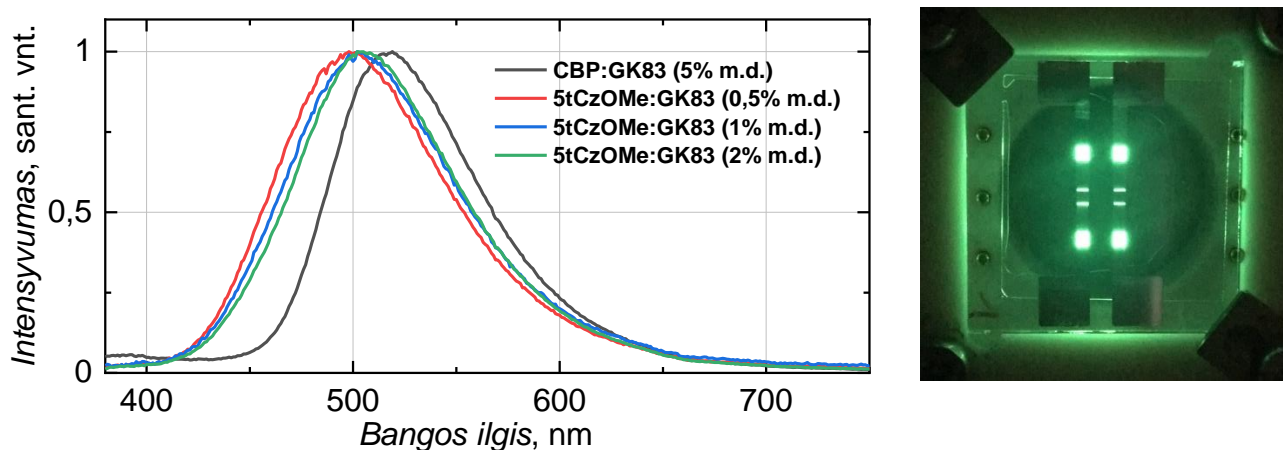


3.17. pav. Išorinio kvantinio našumo (kairėje), voltamperinės ir šviesio charakteristikos (dešinėje) šviestukams su **GK83** spinduoliu, kurie pagaminti liejimo metodu.

Pagamintų OLED elektroliuminescencijos spektrai ir organinis šviestukas su **5tCzOMe:GK83 (1 % m. d.)** spinduliniu sluoksniu pavaizduoti **3.18 paveiksle**. Kaip ir fotoluminescencijos spektruose, taip ir šiuose smailės padėtis beveik nepriklauso nuo spinduolio koncentracijos. Prietaiso su CBP matrica spektras pasislinkęs apie 20 nm į raudonąją pusę, nes visi eksitonai formuojasi ant fluorescencinio spinduolio. Užfiksuoti spektrai pakankamai gerai sutampa su fotoluminescencijos rezultatais. Tai rodo, kad spinduliavimas vyksta iš tų pačių būsenų.

Tikslios pagamintų šviestukų su legiruotais spinduliniais sluoksniais vertės pateiktos

3.6. lentelėje.



3.18. pav. Šviestukų elektroliuminescencijos spektrai (kairėje) ir liejimo metodu pagamintas **5tCzOMe:GK83 (1 % m. d.)** OLED (dešinėje).

3.6. lentelė. Liejimo metodais pagamintų OLED išorinio kvantinio našumo teorinės vertės, taip pat eksperimentinės išorinio kvantinio našumo, įsijungimo įtampos ir elektroliuminescencijos spektro smailės vertės.

OLED spindulinis sluoksnis	$EQE_{TEOR}, \%$	$EQE_{EKSPER}, \%$	U_{ON}, V	λ_{EL}, nm
CBP:GK83 (5 % m.d.)	2,3	1,8	4,5	519
5tCzOMe:GK83 (0,5 % m.d.)	8,58	4,6	4,5	498
5tCzOMe:GK83 (1 % m.d.)	8,96	3,2	4,5	502
5tCzOMe:GK83 (2 % m.d.)	9,12	2,8	4,5	505

Akivaizdu, kad TADF matricos panaudojimas leidžia suformuoti daugiau eksitonų spinduliniame sluoksnyje nei naudojant įprastą CBP matricą, nes su pastarąja gautos žemiausios našumo vertės. Tiek teorines, tiek eksperimentines vertes lemia beveik 50 % vidinį kvantinį našumą (IQE) siekiantis tyrime naudojamas singuletinis spinduolis. Tai reiškia, kad panaudojus 100 % IQE verte pasižymintį singuletinį spinduolį, teorinės EQE vertės siektų net 18 %, o eksperimentinės galėtų siekti apie 9 %, o tai būtų ženkliai geresni rezultatai lyginant su įprasta matrica (1,8 %) ir grynu TADF sluoksniu (5,5 %).

Išvados

1. Atlikta liuminescencijos spektroskopija, fluorescencijos kvantinio našumo ir gesimo kinetikų tyrimai atskleidė TADF reiškinio egzistavimą fenilketono akceptorius ir pentakarbazolo donorus turinčiuose junginiuose **5tCzOMe** ir **5tCzPh**.
2. Metoksi pakaitas fenilketono akceptoriuje leidžia TADF junginiui pasiekti du kartus didesnę vidinę liuminescencijos kvantinę našumą bedeguonėje aplinkoje nei fenilo pakaitas (atitinkamai 48% ir 21% grynuose sluoksniuose), todėl **5tCzOMe** junginys yra tinkamesnis TADF-OLED gamybai.
3. Liejimo metodu pagaminti OLED naudojant grynus spinduolio sluoksnius pasižymi žemesniais išoriniais kvantiniais našumais (1,8 - 5,5 %) nei vakuuminio garinimo būdu (10,3 - 13,4 %), dėl prastesnės tripletinių eksitonų lokalizacijos lietame spinduliniame sluoksnyje.
4. **5tCzOMe** junginys tinkamas naudoti TADF-OLED kaip tripletus konvertuojanti matrica, nes leidžia pasiekti aukštesnes išorinio kvantinio našumo vertes nei naudojant įprastą CBP matricą.

Literatūra

- [1] S. Juršėnas, *Organiniai puslaidininkiai*, UAB "Biznio mašinų kompanija", Vilnius, 2008
- [2] Ch. Adachi, *Third-generation organic electroluminescence materials*, Japanese Journal of Applied Physics **53**, 060101, 2014
- [3] Li, G., Fleetham, T., Turner, E., Hang, X.-C., & Li, J., *Highly Efficient and Stable Narrow-Band Phosphorescent Emitters for OLED Applications*, Advanced Optical Materials, 3(3), 390–397, 2014
- [4] Q. Zhang, B. Li, Sh. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, Ch. Adachi, *Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence*, Nature Photonics volume 8, pages 326–332, 2014
- [5] Y. Im, M. Kim, Y. Cho, J. Seo, K. Yook, J. Lee, *Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters*, Chem. Mater., 29, 5, 1946-1963, 2017
- [6] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, Ch. Adachi, *High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters*, Nature Communications volume 5, 4016, 2014
- [7] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N. D. Robinson, *Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices*, ACS Nano , 4, 2, 637-642, 2010
- [8] H. Sirringhaus, *Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors*, Adv. Mater., 17, 2411–2425, 2005
- [9] F. J. Céspedes-Guirao, S. García-Santamaría, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre-Santos and H. J. Bolink, *Efficient electroluminescence from a perylenediimide fluorophore obtained from a simple solution processed OLED*, Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 42, Number 10, 2009
- [10] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, Ch. Adachi, *Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence*, Nature, volume 492, pages 234–238 (2012)
- [11] Y. Suzuki, Q. Zhanga, Ch. Adachi, *A solution-processable host material of 1,3-bis{3-[3-(9-carbazolyl)phenyl]-9-carbazolyl}benzene and its application in organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence*, J. Mater. Chem. C, 3, 1700, 2015
- [12] W. Brütting, *Physics of organic semiconductors*, WILEY-VCH (Weinheim), 1st edition, 2005
- [13] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Singapore, 2006
- [14] B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002
- [15] S. Leyre, E. Coutino-Gonzalez, J. J. Joos, J. Ryckaert, Y. Meuret, D. Poelman, P. F. Smet, G. Durinck, J. Hofkens, G. Deconinck, P. Hanselaer, *Absolute determination of photoluminescence quantum efficiency using an integrating sphere setup*, Review of Scientific Instruments 85, 123115, 2014
- [16] K. Feron *et al.*, Organic Solar Cells: Understanding the Role of Förster Resonance Energy Transfer, *Int. J. Mol. Sci.*, **13** (12), 17019–17047, (2012).

- [17] M. A. Baldo, C. Adachi, and S. R. Forrest, *Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation*, Phys. Rev. B 62, 10967, 2000
- [18] F. B Dias, Th. J. Penfold, A. P. Monkman, *Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules*, Methods Appl. Fluoresc. 5 012001, 2017
- [19] Q. Wei, P. Kleine, Y. Karpov, X. Qiu, H. Komber, K. Sahre, A. Kiriya, R. Lygaitis, S. Lenk, S. Reineke, B. Voit, *Conjugation-Induced Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF): From Conventional Non-TADF Units to TADF-Active Polymers*, Adv. Funct. Mater. 27, 1605051, 2017
- [20] K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato Ch. Adachi, *Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion*, Nature Photonics volume 6, pages 253–258, 2012
- [21] H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, Sh. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, Ch. Adachi, *Purely organic electroluminescent material realizing 100% conversion from electricity to light*, Nature Communications volume 6, 8476, 2015
- [22] S. Reineke, *Organic Semiconductors paskaitų skaidrės*, Technische Universität Dresden, 2018
- [23] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett., Vol 51, No. 12, 1987
- [24] C. Bizzarri, F. Hundemer, J. Busch, S. Bräse, *Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study*, Polyhedron, volume 140, pages 51-66, 2018
- [25] T. Wu, M. Huang, Ch. Lin, P. Huang, T. Chou, R. Chen-Cheng, H. Lin, R. Liu, Ch. Cheng, *Diboron compound-based organic light-emitting diodes with high efficiency and reduced efficiency roll-off*, Nature Photonics, volume 12, pages 235–240, 2018
- [26] Cynora. *TADF technology*. <https://www.cynora.com/technology/tadf-technology/> [žiūrėta 2019-01-19]
- [27] OLEDNET. *Blue TADF emitters getting ready for commercial production*. <http://olednet.com/blue-tadf-emitters-getting-ready-commercial-production/> [žiūrėta 2019-01-19]
- [28] Business Wire. *CYNORA and LG Display Expand Their Cooperation* <https://www.businesswire.com/news/home/20181007005056/en/CYNORA-LG-Display-Expand-Cooperation> [žiūrėta 2019-01-19]
- [29] N. C. Greenham, R. H. Friend, ir D. D. C. Bradley, *Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for Efficiency Calculations*, Advanced Materials 6, 491, 1994
- [30] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, ir S. R. Forrest, *Nearly 100 % internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device*, Journal of Applied Physics 90, 5048, 2001
- [31] Sigma-Aldrich produkto informacija, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/734594> [žiūrėta 2019-05-06]
- [32] Ossila produkto informacija, <https://www.ossila.com/products/pedot-pss> [žiūrėta 2019-05-06]

- [33] Sigma-Aldrich produkto informacija,
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/688053> [žiūrėta 2019-05-06]
- [34] Sigma-Aldrich produkto informacija,
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/368350> [žiūrėta 2019-05-06]
- [35] Ossila produkto informacija, <https://www.ossila.com/products/czsi> [žiūrėta 2019-05-06]
- [36] Sigma-Aldrich produkto informacija,
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/660124> [žiūrėta 2019-05-06]
- [37] H. Nakanotani, K. Masui, J. Nishide, T. Shibata, Ch. Adachi, *Promising operational stability of high-efficiency organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence*, Scientific Reports volume 3, 2127, 2013
- [38] Sigma-Aldrich produkto informacija,
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/805459> [žiūrėta 2019-05-06]
- [39] Ossila produkto informacija, <https://www.ossila.com/products/tpbi> [žiūrėta 2019-05-06]
- [40] Ossila produkto informacija, <https://www.ossila.com/products/tmpypb> [žiūrėta 2019-05-18]
- [41] Ossila. *Spin coating*. <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> [žiūrėta 2019-05-06]
- [42] M. Kodan, *OLED Displays and Lighting*, John Wiley & Sons, UK, 2017
- [43] S. Hess, M. M. Demir, V. Yakutkin, S. Balushev, G. Wegner, *Investigation of Oxygen Permeation through Composites of PMMA and Surface-Modified ZnO Nanoparticles*, Macromolecular Rapid Communications, volume 30, issue 4-5, pages 394-401, 2009

Santrauka

Studentė: Karolina Maleckaitė

Darbo vadovas: dr. Karolis Kazlauskas

Konsultantas: dr. Gediminas Kreiza

ŠILUMA AKTYVUOTA UŽDELSTAJA FLUORESCENCIJA PASIŽYMINČIŲ ORGANINIŲ ŠVIESTUKŲ FORMAVIMAS LIEJIMO METODU

Viena populiariausių organinės optoelektronikos taikymo sričių – organiniai šviestukai (OLED). Naujausi, trečiosios kartos OLED paremti šiluma aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos (TADF) mechanizmu, kurios tikslas yra sujungti pirmąsias dvi kartas: fluorescencijos ilgaamžiškumą su fosforescencijos našumu. Nors šviestukai su TADF junginiais dar nėra komercializuoti, mokslininkai turi didelių ambicijų sukurti metalo atomų neturinčius mėlynus spinduolius, kurie padėtų sutaupyti daug energijos mažų ekranų prietaisuose. Taip pat didelis siekis pramonei yra pakeisti šiluminio garinimo vakuume gamybos metodą į kur kas pigesnę liejimo technologiją. Šio darbo tikslas buvo ištirti naujų TADF junginių fotofizikines savybes ir patikrinti jų potencialų panaudojimą liejimo metodu formuojamiems trečios kartos OLED.

Tyrime pristatomos TADF pobūdį turinčių junginių **5tCzOMe** ir **5tCzPh** fotofizikinės savybės bei su šiais spinduoliais pagamintų OLED charakteristikos. Šie junginiai sudaryti iš fenilketono akceptorius ir pentakarbazolo donoro. DFT skaičiavimai ir laboratoriniai eksperimentai leido nustatyti, kad **5tCzPh** molekulėje atgalinės interkombinacinės konversijos sparta (k_{rISC}) yra greitesnė nei **5tCzOMe**. Tačiau kur kas didesnis pastarojo junginio uždelstosios fluorescencijos (DF) kvantinis našumas ir ilgesnė DF kinetikos trukmė bedeguonėje aplinkoje lėmė tai, kad **5tCzOMe** yra labiau tinkamas naudoti organiniuose šviestukuose.

Pagaminus atskaitinį TADF OLED pagal žinomą literatūrą ir įsitikinus, kad galime pasitikėti laboratorijoje atliekamų eksperimentų kokybe, buvo pagaminti šviestukai su naujais TADF junginiais liejimo ir vakuuminio garinimo metodais. Šiems OLED gaminti naudoti gryni spinduliniai sluoksniai be papildomos matricos, kadangi abu junginiai pasižymi aukštomis stiklėjimo temperatūromis ir formuoja amorfinius stiklus. Liejimo metodu pagamintiems OLED gauti kur kas mažesni išoriniai kvantiniai našumai (1,8 - 5,5 %) nei vakuuminio garinimo (10,3 - 13,4 %), dėl prastesnės tripletinių eksitonų lokalizacijos lietame spinduliniame sluoksnyje. Taip pat, liejimo metodu pagaminti fluorescenciniu spinduoliu legiruoti OLED su tripletus konvertuojančia matrica **5tCzOMe**. Įsitikinta, kad šis junginys tinkamas naudoti TADF-OLED, nes gautos išorinio kvantinio našumo vertės buvo didesnės, nei naudojant įprastą matricą, ir siekė 4,6 %. Taip pat, šie OLED potencialiai gali būti kur kas našesni optimizavus OLED struktūrą ir panaudojus efektyvesnę singuletinį spinduolį.

Summary

Student: Karolina Maleckaitė

Supervisor: PhD Karolis Kazlauskas

Assistant supervisor: PhD Gediminas Kreiza

SOLUTION PROCESSED OLEDs FEATURING THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENCE DERIVATIVES

One of the most popular areas of organic optoelectronics - organic light emitting diodes (OLED). The newest, third-generation OLEDs are based on thermally activated delayed fluorescence (TADF) mechanism, which connects the first and the second generations: fluorescence lifetime and phosphorescence effectiveness. Although, OLEDs with TADF derivatives are still not commercialized, scientists have big ambitions in creating metal-free blue emitters, which would lead to less energy consuming small screen devices. One of the biggest goals for manufacturers is to switch from the expensive physical vapor deposition method to the much cheaper solution-processed technology. The aim of this work was to investigate photophysical properties of new TADF derivatives and to check their potential to be employed in the third-generation solution-processed OLEDs.

In this work an investigation of luminescence properties and OLED characteristics are presented. The derivatives used in this work are **5tCzOMe** and **5tCzPh**, both consisting of phenyl-ketone acceptor and penta-carbazole donor moieties. DFT calculations and laboratory experiments showed that **5tCzPh** features a faster reverse intersystem crossing rate (k_{rISC}). On the other hand, quantum yield of delayed fluorescence and its lifetime in **5tCzOMe** showed greater values, which results in more efficient TADF.

After making the reference TADF-OLED by known literature and making sure that the results are reliable, the OLEDs with new TADF materials were made. The OLEDs were both solution-processed and evaporated. All devices consisted of neat emitter layer because both derivatives had high glass transition temperature and were able to form amorphous glasses. Solution-processed OLEDs achieved lower external quantum efficiency (1,8 - 5,5 %) than the evaporated ones (10,3 - 13,4 %) because of worse triplet exciton confinement in solution-processed emission layers. Also, solution-processed TADF-OLEDs consisting of triplet harvesting host **5tCzOMe** doped with fluorescent emitter were fabricated. It has been proven, that this TADF derivative can be used as a host in TADF-OLEDs because external quantum efficiency reached 4,6 % and potentially could reach even higher values with an optimized device structure and more efficient singlet emitter.