

VILNIAUS UNIVERSITETAS

BRONĖ LENKEVIČIŪTĖ-VASILIAUSKIENĖ

ORGANINIAI ŠVIESTUKAI: NAUJŲ ORGANINIŲ MEDŽIAGŲ IR
STRUKTŪRŲ PAIEŠKA PLAČIAM REGIMOSIOS SPINDULIUOTĖS
SPEKTRUI GAUTI

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08 T)

Vilnius, 2016 metai

Disertacija rengta 2012 – 2016 metais Vilniaus universitete Kietojo kūno elektronikos katedroje.

Mokslinis vadovas:

dr. Kristijonas Genevičius (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T)

Mokslinis konsultantas:

prof. dr. Kęstutis Arlauskas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T)

1. Prkalbos žodis

Dabartinis pasaulis sunkiai įsivaizduojamas be įrenginių, kurie padeda visuose gyvenimo atvejuose ir situacijose: ar kalbėtum mobiliuoju telefonu, ar rašytum kompiuteriu Facebook'e žinutę užsienyje esančiam draugui, ar lauktum Rentgeno tyrimų nuotraukos gydytojo kabinete, ar vairuotum automobilį. Ką jau kalbėti apie įvairių šviesos šaltinių apšvietimą gūdžiais žiemos vakarais, išmaniuosius laikrodžius bėgimo metu, elektros energiją, gaunamą iš Saulės celių ar knygų skaitymą planšetėje. Visų šiuolaikinių technologijų sudedamoji dalis – puslaidininkiai. Ateities technologijų eros puslaidininkiai – tai organinių molekulių puslaidininkiai ir hibridinės sistemos, sudarytos iš organinių puslaidininkių ir neorganinių puslaidininkių darinių: kvantinių taškų, kvantinių siūlų. Ar naujų medžiagų savybės bus postūmis dar geresniems in vivo ar in vitro prietaisams kurti? Ar naujos technologijos leis mums mėgautis geresne gyvenimo kokybe, ekologija ir ilgesne gyvenimo trukme? Tai vieni iš pagrindinių klausimų, kuriuos atsakyti gali padėti šiuolaikinis medžiagų technologijų mokslas.

Šioje daktaro disertacijoje bus žengtas mažas žingsnelis aiškinantis naujai susintetintų organinių medžiagų sistemų, organinių puslaidininkių ir kvantinių taškų (*angl.* QD - quantum dots) sistemų elgseną organiniuose šviesą emituojančiuose dioduose (*angl.* OLED – Organic Light Emitting Diode). Juk OLED prietaisai – našus, ekologiškas suirimo požiūriu, biologiškai suderintinas, mažai elektros energijos vartojantis šviesos šaltinis.

Organiniai šviesą emituojantys diodai – tai viena iš dabarties ir netolimos ateities technologijų, prie kurių savo darbu daktaro disertacijos tezių pavidalu noriu prisidėti. Ši daktaro disertacija – tai keturių metų mokslinio darbo rezultatas Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Kietojo kūno elektronikos katedroje. Mokslinis darbas neapsieina be literatūros analizės bei konsultacijų, be technologijos bei eksperimentinių žinių ir be glaudaus bendradarbiavimo, t.y. be kitų žmonių pagalbos. Taigi yra visas sąrašas žmonių, kurie darė didelę įtaką ne tik mano mokslinio darbo rezultatams, bet ir asmenybės raidai.

Noriu labai padėkoti savo darbo vadovui prof. Kristijonui Genevičiui už suteiktą galimybę gilintis į organinių šviesos diodų veikimo fenomenus, už technologinių įmantrybių gaminant daugiasluoksnes struktūras patarimus, mokslinę kritiką bei pagalbą rašant mokslines publikacijas.

Tai pat reiškiu nuoširdžią padėką Kietojo kūno elektronikos katedros vedėjui, doktorantūros konsultantui, prof. Kęstučiui Arlauskui. Jo gyvenimiški patarimai, finansinė pagalba, pamokymai bei šmaikštus žodis padėjo įveikti vingiuotas doktorantūros kelio atkarpas.

Ypač noriu padėkoti prof. Gyčiui Juškai už teorines organinių puslaidininkių konsultacijas, Giedriui Juškai už technologinę pagalbą ir žinias gaminant organinius šviesos diodus, Indrei Urbanavičiūtei ir Ernestai Bužavaitei už pagalbą ir didelį indėlį gaminant sudėtingas sluoksnių struktūras bei rašant straipsnius, už fotoluminescencijos matavimus, Mantui Vitkui už technologinę pagalbą gaminant hibridines struktūras. Taip pat lieku labai dėkinga chemikams: dr. Albinui Žilinskui, dr. Sigitai Višniakovai, Justinai Dirsytei, Danui Sakalauskui, iš Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto už galimybę tirti jų naujai susintetintas organines medžiagas.

Taip pat dėkoju kitiems kolegoms iš Vilniaus universiteto Puslaidininkių fizikos katedros (Pauliui Imbrasui, Steponui Raišiui), iš Fizinių ir technologijos mokslų instituto (dr. Sauliui Tumėnui) bei iš Vilniaus universiteto Kietojo kūno katedros už visokeriopą pagalbą.

Labai didelę padėką reiškiu savo mamai, kuri rūpinosi manimi nuo pat mažumės ir išaugino. Taip pat didelę padėką reiškiu draugams, kurie darė didelę įtaką mano asmenybei ir kurie palaikė sunkiomis akimirkomis savo geru žodžiu: Ingai Šoblinskienei, dr. Armantui Melianui, dr. Mangirdui Malinauskui, Ramunei Kunigėlytei, Jolitai Kvizikevičiūtei-Štakonienei, Aušrai Balčiūnaitei, Godai Baltrušaitytei, Linui Šukevičiui, Sandrai Čaplikaitei.

Ypatingai noriu padėkoti savo geriausiam draugui, bendrakeleiviui ir mylimam vyrui Valentui Vasiliauskui. Jo visokeriopa pagalba, meilė, geras žodis, reikiama kritika ir šiluma, kurią spinduliuoja aplinkiniams, įkvepia mane

keistis ir keisti pasaulį aplink save. Ačiū tau, kad mane vedei ir nenustojai manimi tikėti net pačiomis sunkiausiomis akimirkomis!

Vilnius, 2016

Bronė Lenkevičiūtė-Vasiliauskienė

Turinys

1. Prkalbos žodis	3
2. Įvadas	8
2.1. Ginamųjų tezių santrauka	8
2.2. Publikacijų sąrašas ir autoriaus indėlis	16
2.3. Organiniai puslaidininkiniai mažamolekuliniai dariniai	19
2.3.1. Organinių sluoksnių savybės	20
2.3.2. Elektroniniai sužadainimai	22
2.4. Koloidiniai kvantiniai taškai	29
2.4.1. Kvantinių taškų sintezė	29
2.4.2. Kvantinių taškų taikymai ir fizika	31
2.5. Tipinė OLED sandara ir funkciniai sluoksniai	38
2.6. Hibridiniai organiniai – kvantinių taškų šviesos diodai	41
3. Gamybos technologija	44
3.1. OLED gamybos technologija	44
3.2. Hibridinių QD OLED gamybos technologija	51
4. Tyrimo metodai	54
4.1. Organinių sistemų ir hibridinių sistemų su kvantiniais taškais paviršiaus matavimo metodai	54
4.1.1. Optinė mikroskopija	54
4.1.2. AFM mikroskopija	62
4.1.3. Elektroninė mikroskopija	64
4.2. HOMO ir LUMO energijų įverčiai emisiniams organiniams sluoksniams	69
4.2.1. Jonizacinio potencialo matavimas	69
4.2.2. Sugerties spektroskopija	72
4.3. Fotoluminescencija	78
4.3.1. Chinolino darinių fotoluminescencija	78
4.3.2. 1,8-naftiridino darinių fotoluminescencija	84
4.3.3. Hibridinių šviesos diodų su kvantiniais CdS_xSe_{1-x}/ZnS taškais fotoluminescencija	90

4.4. Organinių sluoksnių ir OLED elektrinių savybių tyrimo metodai.....	95
4.4.1. TOF metodas.....	95
4.4.2. CELIV metodas.....	97
4.4.3. OLED prietaisų j - V charakteristikos.....	100
5. OLED elektroliuminescencija.....	104
5.1. OLED prietaisų su chinolino dariniais elektroliuminescencija.....	107
5.2. OLED prietaisų su 1,8-naftiridino dariniais elektroliuminescencija....	117
5.3. Hibridinių organinių šviesos diodų elektroliuminescencija.....	124
6. Išvados ir pagrindiniai rezultatai.....	128
7. Literatūros sąrašas.....	130

2. Įvadas

2.1. Ginamųjų tezių santrauka

Visai bendrojo apšvietimo istorijai didelę įtaką padarė Tomas A. Edisonas, kai 1880 metais pagamino pirmąją kaitrinę lemputę [1] – mažą ir reikšmingą prietaisą, apšvietusį kiekvieno individo gyvenimą ir pakeitusį žmonijos komforto sampratą visiems laikams. Nuo XIX a. pabaigos žmonija susiduria su vis augančiu energijos šaltinių ir energijos kiekio poreikiu, nebeužtenka iškastinio kuro, pradedamos žaloti gamtoje natūraliai esančios ekosistemos tvenkiant vandens telkinius, statant branduolines jėgaines, teršiant gamtą elektronikos atliekomis, atsiranda šviesos taršos zonų prie itin didelių miestų. Šis globalus gamtos niokojimas verčia susimąstyti mokslininkus apie alternatyvius prietaisus, kurie naudotų kuo mažiau elektros energijos.

Per kelis pastaruosius dešimtmečius bendrojo apšvietimo rinkoje atsirado kietakūnio apšvietimo gaminių klasė (LED – *angl.* Light Emitting Diode), kuomet šviesa kuriama puslaidininkiuose pasinaudojant skylių ir elektronų spindulinės rekombinacijos reiškiniu. Tokia elektroliuminescencija yra daug efektyvesnė už daugelio lempų elektroliuminescenciją ir jai naudojami maži energijos resursai. 1987 metais pasirodė dar naujesnių organinių junginių sluoksnių, pasižyminčių elektros srovės sukelta liuminescencija ir pavadintų OLED prietaisais [2]. Šie palyginti pigiai ir greitai pagaminami šviesą emituojantys organiniai diodai atvėrė naują mokslinių tyrimų sritį. Šiuo metu OLED plačiai taikomi plonasluoksnių lanksčių ekranų rinkoje bei sparčiai veržiasi į bendrojo apšvietimo gyvenamosioms patalpoms rinką: 2014 metais įmonė „Konika Minolta“ sukūrė ir pradėjo masiškai gaminti lanksčius plataus regimosios spinduliuotės spektro OLED prietaisus, kurių šviesinis efektyvumas siekia 131 lm/W [3, 4]. Taigi didelis verslo, žiedinės ekonomikos bei pigios technologijos potencialias lems platų OLED prietaisų paplitimą butyje ir pramonėje.

Tačiau vis dar susiduriama su problemomis – kol kas OLED prietaisai nepasižymi dideliu emisinių sluoksnių spektriniu stabilumu, problemų kėlęs mėlynoje regimojo spektro srityje spinduliavimo efektyvumo klausimas išspręstas pasitelkiant TADF (*angl.* TADF – thermally activated delayed fluorescence) spinduolius [5], taip pat ieškoma kuo paprastesnės OLED sluoksnių struktūros plataus spektro regimajai spinduliuotei gauti.

Šiame darbe buvo tirti VU Chemijos fakulteto mokslininkų sintetinti benzochinolino, naftochinolino dariniai su chloro, tetrazolo, iminofosforano, amino pakaitais, 1,8-naftiridino dariniai su biciklo[3,3,1]nonano, biciklo[3,3,0]oktano, kamparo pakaitais bei jų panaudos perspektyvos plataus spektro OLED spinduliuotei gauti. Taip pat, siekiant padidinti plataus spektro OLED emisinių sluoksnių stabilumą tirta hibridinė struktūra, kuomet spinduliuotė gaunama iš organinės medžiagos Ir(Fppy)₃ ir iš CdS_xSe_{1-x}/ZnS kvantinių taškų.

Taigi šios disertacijos planas yra toks: **1**-ajame skyriuje pateiktas **Prakalbos žodis**, **2**-ajame skyriuje aprašoma šviesos šaltinių raidos istorija, supažindinama su šio darbo tikslais, uždaviniais, darbo naujumu bei ginamaisiais disertacijos teiginiais. Taip pat pateikiamos su šiuo darbu susijusios publikacijos, pranešimai konferencijose ir autoriaus indėlis juose. Šiame skyriuje rasime ir teorinį organinių mažamolekulinių darinių bei koloidinių kvantinių taškų medžiagų savybių, elektroninių sužadinių aprašymą. Čia bus aptarta tipinė OLED sandara ir funkciniai sluoksniai bei hibridiniai organiniai šviesą emituojantys diodai. **3**-iajame skyriuje aptariami OLED ir hibridinių OLED gamybos technologija. **4**-ajame skyriuje - tyrimo metodai bei matavimų rezultatai. **5**-ajame skyriuje pristatomi unikalūs OLED ir hibridinių QD OLED elektroliuminescencijos tyrimų rezultatai - čia rasime informaciją apie chinolino darinius su chloro, tetrazolo, iminofosforano, amino pakaitais, apie 1,8-naftiridino darinius su biciklo[3,3,1]nonano, biciklo[3,3,0]oktano, kamparo pakaitais bei apie hibridinę OLED struktūrą, kurios emisiniai sluoksniai – organinė medžiaga Ir(Fppy)₃ ir CdS_xSe_{1-x}/ZnS kvantiniai taškai. **6**-ajame

skyriuje pateikiamos pagrindinės disertacijos išvados ir rezultatai. 7-ajame skyriuje pateiksime literatūros sąrašą.

Darbo tikslai

Mažos molekulinės masės chinolino dariniai naudojami kaip fluorescuojantys dažai ar emisiniai, krūvininkų pernašos sluoksniai OLED prietaisuose. Kai kurie VU Chemijos fakulteto mokslininkų sintetinti chinolino dariniai jau aprašyti literatūroje [6, 7, 8, 9, 10]. Pirmas šio darbo tikslas buvo ištirti naujai susintetintų benzochinolino, naftochinolino darinių su chloro, tetrazolo, iminofosforano, amino pakaitais tinkamumą ir šių pakaitų įtaką plataus spektro liuminescencijai gauti.

Buvo tirta ir 1,8-naftiridino junginių klasė. Kaip žinoma iš literatūros, 1,8-naftiridino dariniai taip pat naudojami OLED struktūrose elektronų, skylių, transportiniams bei emisiniams sluoksniams kurti [11, 12, 13]. Tačiau 1,8-naftiridino dariniai emisiniuose sluoksniuose pasižymi dideliu nuo koncentracijos priklausančiu fluorescencijos gesimu ir nestabilia plevėdara. Kad išvengtume šių problemų, buvo sugalvota naudoti biciklo[3,3,1]nonano, biciklo[3,3,0]oktano, kamparo pakaitus. Tokiu būdu suformuojami stabilesni erdviniai 1,8-naftiridino dariniai su biciklo[3,3,1]nonano, biciklo[3,3,0]oktano, kamparo pakaitais ir antrasis darbo tikslas buvo ištirti šių naujai sintetintų molekulių tinkamumą plataus spektro spinduliuotei gauti.

Trečiasis darbo tikslas buvo praplėsti jau esančių mažamolekulinių emisinių sluoksnių elektroluminescencijos spektrą naudojant kvantinius $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ taškus. Verta pastebėti, kad norint suformuoti plataus spektro OLED prietaisus iš kelių mažamolekulinių emisinių sluoksnių reikia atsižvelgti į tai, kad šie emisiniai sluoksniai laike degradoja skirtingais greičiais, jų liuminescencijos spektras priklauso nuo prijungtos įtampos, todėl problemą galima spręsti pasitelkiant stabilus kvantinius taškus, emituojančius siaurą nuo prijungtos įtampos nepriklausantį liuminescencijos spektrą. Atlikti darbai vertina, kaip hibridinio organinio šviestuko spektras priklauso nuo kvantinių taškų koncentracijos viename iš emisinių sluoksnių.

Darbo uždaviniai:

1. Nustatyti, kaip chloro, tetrazolo, iminofosforano, amino pakaitai chinolino dariniuose keičia fotoluminescencijos (*PL*) ir sugerties spektrus, kvantines fotoluminescencijos išeigas bei užgarintų sluoksnių jonizacinį potencialą.
2. Pademonstruoti plataus spektro OLED prietaisų prototipus iš kai kurių chinolino darinių, naudojant juos kaip aktyvųjį emisinį OLED sluoksnį.
3. Nustatyti, kaip biciklo[3,3,1]nonano, biciklo[3,3,0]oktano, kamparo pakaitai 1,8-naftiridino dariniuose keičia fotoluminescencijos (*PL*) ir sugerties spektrus, kvantines fotoluminescencijos išeigas bei užgarintų sluoksnių jonizacinį potencialą.
4. Eksperimentiškai pademonstruoti, kaip skirtingi 1,8-naftiridino dariniai keičia OLED prietaisų *EL* spektrus.
5. Nustatyti chinolino ir 1,8-naftiridino darinių cheminį suderinamumą su kvantiniais $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ taškais.
6. Pademonstruoti hibridinį OLED prietaisą iš $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ ir iš $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ kvantinių taškų ir nustatyti optimalią kvantinių taškų koncentraciją plataus spektro spinduliuotei gauti.

Darbo naujumas

Šiame darbe pristatomos naujai susintetintų chinolino darinių su chloro, tetrazolo, iminofosforano, amino pakaitais bei 1,8-naftiridino darinių su biciklo[3,3,1]nonano, biciklo[3,3,0]oktano, kamparo pakaitais fotoluminescencijos ir jų pagrindu pagamintų OLED prietaisų elektroluminescencijos savybės. Taip pat šiame darbe pristatoma nauja hibridinė OLED struktūra, kurios aktyvioji sritis sudaryta iš kvantinių $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ taškų sluoksnio ir mažamolekulinio emisinio $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ sluoksnio. Pagrindiniai nauji rezultatai yra šie:

1. Išmatuotųjų 2-chlorochinolono-3-karbaldehidų, tetrazolo[1,5-a]chinolono-4-karbaldehidų, 3-formil-2-[(trifenilfosforanilideno) amino]chinolinų ir 2-aminochinolino-3-karbaldehidų HOMO ir LUMO_{opt} lygmenų energija kito tokiuose režimuose: $E_{\text{HOMO}}=[-5,9; -5,5]$ eV, $E_{\text{LUMO}}=[-$

3,6; -3] eV, o optinis draustinis tarpas - $E_{g_opt}=[2; 2,8]$ eV. *PL* smailių skirtumas tarp chloroforme ištirpintų medžiagų ir užgarintų medžiagų plonasluoksnių struktūrų: $\Delta\lambda_{PL}=[-42, 84]$ nm, o solvatochromiškumas lyginant *PL* toluene, chloroforme ir metoksietanolyje – $\Delta\lambda=[12,77]$ nm. Pastebėta, kad visose molekulių grupėse keičiant pakaitus tokia tvarka: amino pakaitas, tetrazolo pakaitas, imunofosforano pakaitas, chloro pakaitas, - E_{g_opt} didėja. Papildomi benzeno žiedai molekulėse lėmė E_{g_opt} mažėjimą ir su tuo susijusį sugerties ir liuminescencijos spektrų slinkimą į trumpabangiškesnių energijų pusę. 2-aminochinolino-3-karbaldehido su tetrazolo pakaitu medžiagos (**3c**) fotoluminescencijos kvantinė išeiga chloroformo tirpale siekė 49%. Tuo tarpu kitų medžiagų *PL* kvantinės išeigos (*QY*) buvo intervale nuo 0,5% iki 17%. Atitinkamai sluoksnių *PL QY* neviršijo 10%.

2. Panaudojus emisinius chinolino darinius (**2c**), (**2d**), (**2e**), (**2f**) ir (**3c**), (**5b**), (**5f**) ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al struktūroje gauta *EL* mėlynojoje ir žaliojoje regimojo spektro srityje atitinkamai.

3. Panaudojus emisinius chinolino darinius (**3d**), (**4b**), (**4c**), (**4f**) ir (**5g**) ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al OLED struktūroje gauta plataus *EL* spektro spinduliuotė dėl TPD elektroliuminescencijos.

4. 1,8-naftiridino dariniuose keičiant biciklo[3,3,1]nonano, biciklo[3,3,0]oktano, kamparo pakaitus galima gauti plačiuose energijų režiuose kintančias HOMO ir LUMO_{opt} vertes: $E_{HOMO} = [-5,9; -5,4]$ eV, $E_{LUMO} = [-3,4; -2,4]$ eV bei optinį draustinį energijų tarpą, $E_{g_opt} = [2,3; 3]$ eV. Teigiamas bathochrominis poslinkis $\Delta\lambda$ stebėtas visų matuojamų 1,8-naftiridino darinių sluoksniuose lyginant jų spektrų smailes su tų pačių darinių tirpalų chloroforme *PL* spektrų smailėmis. Molekulių (**18**), (**36**) ir (**37**), kurių π konjuguota sistema buvo ilgiausia jų grupėje, sluoksnių *PL QY* siekė 16%, 4% ir 11% atitinkamai.

5. Panaudojus ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al struktūroje emisines medžiagas: (**15**), (**32**), (**35**), (**30**), (**28**), (**34**), (**31**), (**36**), (**17**), (**18**), (**26**), (**27**), (**33**) ir (**29**); gauta *EL* plačiame regimosios srities diapazone: nuo raudonos-oranžinės iki žalios-mėlynos spalvos.

6. Didieji dvipusiai „V“ formos 1,8-naftiridino dariniai, t.y. **(16)**, **(19)** ir **(21)** medžiagos, ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al struktūroje pasižymėjo plataus spektro artima baltai *EL*. Platų *EL* spektrą galėjo lemti tiek emisija iš paties ES, tiek emisija TPD/ES tarp sluoksnyje bei TPD sluoksnyje.

7. Norint praplėsti OLED *EL* spektrą buvo nuspręsta naudoti papildomą emisinį sluoksnį iš CdS_xSe_{1-x}/ZnS kvantinių taškų, kurie liuminescuoja raudonojoje regimojo spektro srityje. Visi benzochinolino, naftichinolino ir 1,8-naftiridino dariniai buvo tirpūs toluene kaip ir kvantiniai CdS_xSe_{1-x}/ZnS taškai. Ši savybė neleido ant organinio emisinio sluoksnio užlieti kvantinių taškų, nes toluenas pastarąjį tirpino. Taigi kaip organinio emisinio sluoksnio medžiaga pasirinkta Ir(Fppy)₃, kurios *EL* spektras siekia 450nm-700nm.

8. Pademonstruotas hibridinis OLED prietaisas, kurio struktūra - ITO/TPD/Ir(Fppy)₃/QD/Alq₃/LiF/Al. Optimali kvantinių CdS_xSe_{1-x}/ZnS taškų koncentracija toluene – 5mg/ml. Taigi Ir(Fppy)₃ sluoksnio emisija ir tuo pat metu vykstanti neįsotinta Fiersterio energijos pernaša iš Ir(Fppy)₃ sluoksnio į kvantinių CdS_xSe_{1-x}/ZnS taškų sluoksnį bei krūvininkų pagava kvantinių taškų sluoksnyje lemia plataus spektro spinduliuotę regimajame diapazone. Ši struktūra - tai vienas paprasčiausių būdų praplėsti OLED *EL* spektrą.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Platų *EL* spektrą ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al OLED prietaisuose lemia emisiniame sluoksnyje naudojamų **(3d)**, **(4b)**, **(4c)**, **(4f)** ir **(5g)** chinolino darinių bei TPD sluoksnyje vykstanti spindulinė rekombinacija.

2. Platų *EL* spektrą ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al OLED prietaisuose lemia emisiniame sluoksnyje naudojamų didžiųjų dvipusių „V“ formos 1,8-naftiridino darinių spindulinė rekombinacija ir spindulinė rekombinacija TPD/ES tarp sluoksnyje bei TPD sluoksnyje.

3. Emisinio organinio sluoksnio iš Ir(Fppy)₃ medžiagos spinduliuotė ir neįsotinta Fiersterio pernaša bei krūvininkų pagava optimalios koncentracijos kvantinių taškų sluoksnyje ITO/TPD/Ir(Fppy)₃/QD/Alq₃/LiF/Al struktūroje lemia plataus EL spektro spinduliuotės atsiradimą.

3.2. Publikacijų sąrašas ir autoriaus indėlis

Ši disertacija remiasi trimis straipsniais disertacijos tema:

1. Sigita Višniakova, Indrė Urbanavičiūtė, Lauryna Daukšaitė, Matas Janulevičius, Bronė Lenkevičiūtė, Ilya Sychugov, Kęstutis Arlauskas, Albinas Žilinskas, Luminescent benzo- and naphthoquinolines: Synthesis and investigation of photophysical properties, *Journal of Luminescence*, 167, 261 (2015).
2. Bronė Lenkeviciute, Mantas Vitkus, Giedrius Juska, Kristijonas Genevicius, Hybrid OLEDs with CdS_xSe_{1-x}/ZnS core-shell quantum dots: An investigation of electroluminescence properties, *Synthetic Metals*, 209, 343 (2015).
3. Indrė Urbanavičiūtė, Sigita Višniakova, Justina Dirsyte, Giedrius Juška, Bronė Lenkevičiūtė, Ernesta Bužavaitė, Albinas Žilinskas, Kęstutis Arlauskas, A series of new luminescent non-planar 1,8-naphthyridine derivatives giving coloured and close-to-white electroluminescence spectra, *Journal of Luminescence*, 181, 299, (2017).

Taip pat šio darbo mokslinė medžiaga buvo skelbta konferencijose (pranešėjas pabrauktas):

1. Bronė Lenkevičiūtė, Kęstutis Arlauskas, Investigation of Photoelectric Features of Vacuum Deposited Organic Materials Ir(Fppy)₃ and Alq₃ Layers, European Material Research Society konferencija, Srastbūras, 2013.
2. Bronė Lenkevičiūtė, Kęstutis Arlauskas, Investigation of Photoelectric Features of Vacuum Deposited Organic Materials Ir(Fppy)₃ and Alq₃ Layers, 15th International Conference Advanced Materials and Technologies, Palanga, 2013.
3. Bronė Lenkevičiūtė, Kęstutis Arlauskas, Investigation of Photoelectric Features of Vacuum Deposited Organic Materials Ir(Fppy)₃ and

Alq₃ Layers, International Winterschool on Bioelectronics BioEl2014, Tirolis, 2014.

4. Bronė Lenkevičiūtė, Mantas Vitkus, Kęstutis Arlauskas, Kristijonas Genevičius, Giedrius Juška, Investigation of Electroluminescence Features of Vacuum Deposited Organic Materials TPD, Ir(Fppy)₃, Alq₃ and Spin-coated CdS_xSe_{1-x}/ZnS Quantum Dots Layers, Nanotechnology: Research and Development 2014 konferencija, Vilnius, 2014.

5. Bronė Lenkevičiūtė, Mantas Vitkus, Kęstutis Arlauskas, Kristijonas Genevičius, Giedrius Juška, Investigation of Electroluminescence Features of Vacuum Deposited Organic Materials TPD, Ir(Fppy)₃, Alq₃ and Spin-coated CdS_xSe_{1-x}/ZnS Quantum Dots Layers, 16th International Conference Advanced Materials and Technologies, Palanga, 2014.

6. J. Dirsytė, S. Višniakova, I. Urbanavičiūtė, B. Lenkevičiūtė, K. Arlauskas, A. Žilinskas, Synthesis and Photophysical Investigation of Different 2-Aminoquinoline-3-Carbaldehydes, Tarptautinė konferencija Chemistry and chemical technology 2014, Kaunas, 2014.

7. J. Dirsytė, S. Višniakova, I. Urbanavičiūtė, B. Lenkevičiūtė, K. Arlauskas, A. Žilinskas, Synthesis of 1,8-Naphthyridine Compounds Fused With Bicyclic Moieties, Tarptautinė konferencija Balticum Organicum Syntheticum 2014, Vilnius, 2014.

8. I. Urbanavičiūtė, B. Lenkevičiūtė, J. Dirsytė, S. Višniakova, K. Arlauskas, A. Žilinskas, Luminescent 2-aminoquinoline-3-carbaldehydes: synthesis and investigation of their electric, photoelectric and optical properties, HOMERIC Fall School 2014, Bordo, 2014.

9. Brone Lenkeviciute, Mantas Vitkus, Kestutis Arlauskas, Giedrius Juska, Investigation of Electroluminescence Features of Vacuum Deposited Organic Materials TPD, Ir(Fppy)₃, Alq₃ and Spin-coated CdS_xSe_{1-x}/ZnS Quantum Dots Layers, HOMERIC Fall School 2014, Bordo, 2014.

10. Brone Lenkeviciute, Mantas Vitkus, Giedrius Juska, Kestutis Arlauskas, Investigation of Electroluminescence Features of Vacuum Deposited Organic Materials TPD, Ir(Fppy)₃, Alq₃ and Spin-coated CdS_xSe₁₋

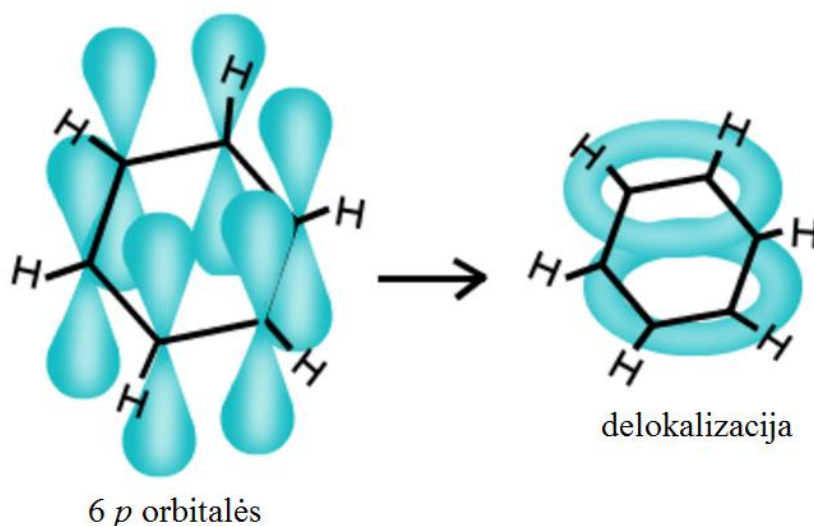
x /ZnS Quantum Dots Layers, Lietuvos Naujametinė fizikos konferencija, Vilnius, 2015.

11. Brone Lenkeviciute-Vasiliauskiene, Indre Urbanaviciute, Sigita Visniakova, Justina Dirsyte, Giedrius Juska, Ernesta Buzavaite, Albinas Zilinskas, Kestutis Arlauskas, A Series of New Luminescent Non-Planar 1,8-naphthyridine Derivatives Giving Coloured and Close-to-White Electroluminescence Spectra, International Conference on Synthetic Metals 2016, Guangzhou, 2016.

Autoriaus indėlis rengiant straipsnius: pirmajame straipsnyje autorė garino emisinio sluoksnio chinolino darinius, optimizavo OLED struktūras bei jas garino kartu su studente Indre Urbanavičiūte. Taip pat atliko OLED *EL* matavimus, voltamperinių charakteristikų matavimus bei benzochinolino ir naftochinolino darinių judrio matavimus. Antrajame straipsnyje autorė sukūrė ir įgyvendino hibridinių OLED prietaisų idėją ir technologinius sprendimus. Išmatavo *PL*, *EL*, *j-V* charakteristikas ir parašė straipsnio tekstą. Trečiajame straipsnyje vykdyta OLED optimizacija bei *PL*, *EL*, *j-V* charakteristikų matavimai ir rengtas straipsnio rankraštis. Taip pat autorė dalyvavo konferencijose, didžiąją dalį pranešimų rengė pati.

3.3. Organiniai puslaidininkiniai mažamolekuliniai dariniai

Organiniai puslaidininkiniai mažamolekuliniai dariniai yra sudaryti iš konjuguotųjų organinių molekulių, kurių molekulinė masė neviršija 1000 [14]. Tokiose organinėse molekulėse anglies (C) atomų p orbitalės, esant tam tikroms sąlygoms, hibridizuojasi ir kuria besikaitaliojančių tarpusavyje σ bei σ ir π ryšių grandinę – taip kuriama delokalizuota elektronų sistema molekulėje. Įprastinė aromatinė molekulė yra benzeno žiedas (1 pav.). Šioje molekulėje p orbitalių sanklota kuria delokalizuotą elektronų sistemą ir čia realizuojasi sp^2 hibridizacija.



1 pav. p orbitalių persidengimas benzeno molekulėje formuoja π ryšių pagalba delokalizuotą elektronų sistemą [15]

Taigi elektronai tampa delokalizuoti ir gali laisvai keliauti visame benzeno žiede [16].

3.3.1. Organinių sluoksnių savybės

Organiniuose puslaidininkiniuose mažamolekuliniuose dariniuose molekulės sąveikauja tarpusavyje ne kovalentiniais ar joniniais ryšiais, kaip tai yra kietojo kūno kristaliniuose puslaidininkiuose, o silpnesniais - van der Waals ryšiais. Silpna tarpmolekulinė sąveika tokiuose sluoksniuose lemia tai, kad kitų molekulių apsuptyje organinės molekulės elektroninis debesėlis poliarizuojasi keisdamas aplink esančius elektronų debesėlius bei artimoje aplinkoje esančias molekulių atomų padėtis. Silpna van der Waals sąveika turi įtakos ir organinių medžiagų sluoksnių mechaninėms bei termodinaminėms savybėms – jie yra labiau pažeidžiami tiek mechaniškai, tiek esant vandens ar deguonies poveikiui nei kristalinių puslaidininkių sluoksniai. Tačiau būtent dėl šios priežasties organiniai sluoksniai yra mechaniškai minkšti, mažiau trapūs, todėl juos galima dengti ant lanksčių padėklų [17].

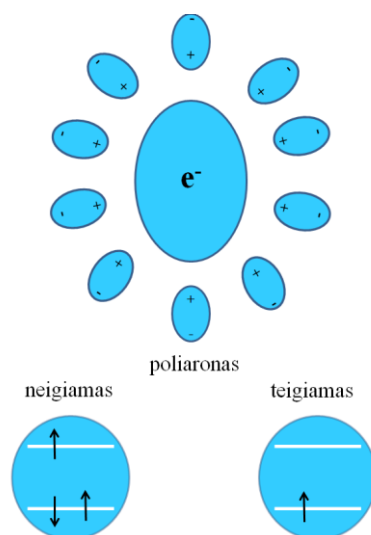
Plonasluoksnėse organinėse struktūrose artimų molekulių π orbitalės gali šiek tiek persikloti. Šių orbitalių sanklota sukuria galimybę krūvininkams šuoliuoti nuo vienos molekulės link kitos – atsiranda laidumas. Kuo didesnė krūvininkų delokalizacija aromatinėje struktūroje, tuo geresnis krūvininkų laidumas. Elektrinis laidumas organiniuose sluoksniuose priklauso nuo molekulių orientacijos viena kitos atžvilgiu. Kristaliniuose organiniuose puslaidininkiuose, pvz. pentaceno kristale, molekulės pakuojasi formuodamos „eglutės“ struktūrą, o tai leidžia stebėti molekulių orbitalių sanklotą išilgai ir skersai pakavimosi ašiai. Taip įgalinama efektyvi krūvio pernaša tiek lygiagrečiai, tiek statmenai sluoksnio paviršiui [18]. Taigi vienas iš svarbiausių parametru, nusakantis organinių medžiagų tinkamumą optoelektronikos ir elektronikos taikymams, yra krūvininkų judris μ . Organiniuose kristaluose ši vertė siekia $>1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Tuo tarpu amorfiniuose sluoksniuose, kuriuose egzistuoja orientacinė molekulių tinkle ir energetinė tinkle, kaimyninių organinių molekulių orbitalių sanklota ir/arba laidumo būsenų banginių funkcijų sanklota yra mažesnė. Krenta ir judrio vertė iki $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, o tai sąlygoja krūvininkų prilipimą, poliaronų susidarymą. Krūvio pernaša šiuo atveju remiasi

poliaronų šuoliavimu nuo molekulės prie molekulės. Tačiau būtent amorfiniai sluoksniai sudaro OLED, prietaisus, organines Saulės celes, kurie gaminami plačiai naudojamomis liejimo, purškimo iš tirpalo, garinimo ir kt. technologijomis. Dalis gamybos technologijų aprašyta **3.1.** skyrelyje. Viena iš kristalinių organinių puslaidininkinių sluoksnių panaudos galimybių - FET (*angl.* Field Effect Transistor) prietaisų kūrimas, nes ten reikalaujama turėti dideles judrių vertes dėl pakankamos persijungimų spartos [19].

Klasikiniuose neorganiniuose puslaidininkiniuose kristaluose energijos juostos, kuriomis gali keliauti elektronai ir skylės, ir jų kitimo pobūdis kristale apibrėžti kristalo gardelės parametru. Atitinkamų elementariųjų gardelių pasikartojimas lemia tai, kad krūvininkai, įgiję atitinkamą juostos energiją, tokiose periodinėse struktūrose yra delokalizuoti ir bendri visam kristalui. Tuo tarpu amorfiniuose organiniuose puslaidininkiniuose situacija yra šiek tiek kitokia – čia energijų struktūrą lemia pavienių molekulių, kurios sudaro organinį sluoksnį, orbitalės. Kadangi pavienės molekulės yra apsuptos kaimynių, tai molekulių HOMO (*angl.* - Highest Occupied Molecular Orbital) ir LUMO (*angl.* - Lowest Unoccupied Molecular Orbital) vertės lemia kaimyninių molekulių įtaką. Dėl skirtingų kaimyninių molekulių atstumų ir sąveikos su kaimyninėmis molekulėmis atsiranda HOMO ir LUMO energijų verčių netvarka. Elektronai gali šokuoti tarp molekulinų kaimynių su žemiausių neužpildytųjų molekulinų orbitalių (LUMO) energijos vertėmis, o skylės kaimyninėse molekulėse šokuoja tarp aukščiausios užpildytosios molekulinės orbitalės (HOMO) verčių. Ar elektronas (skylė) pereis iš vienos molekulės į kitą lems būtent energijos skirtumas, kuris susidarys tarp kaimyninių molekulių LUMO (HOMO) verčių. Jeigu energinis barjeras didelis, suformuojamas prilipimo lygmuo, kuriame krūvininkai gali gyvuoti tam tikrą laiką. Prilipusius krūvininkus priversti įveikti energijos barjerą gali padėti išoriniai veiksniai: išorinis elektrinis laukas ar fononinės vibracijos.

3.3.2. Elektroniniai sužaditimai

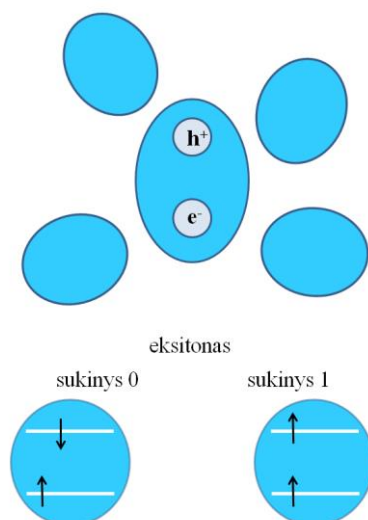
Organinių optoelektroninių prietaisų veikimas pagrįstas elektronų, skylių ir eksitonų veikos mechanizmais. Kaip minėta ankstesniame skyrelyje, kietojo kūno kristaliniuose dariniuose elektronai ir skylės yra delokaluoti ir juda laisvai laidumo ir valentine juostomis atitinkamai, tuo tarpu organiniuose puslaidininkiuose elektronai ir skylės yra lokalizuoti, taigi susidaro vadinamieji teigiami ir neigiami molekuliniai poliaronai. Molekulinis poliaronas - tai kvazidalelė, kurią sudaro lokalizuotas tam tikroje molekulėje krūvininkas ir dėl kurio pakinta aplink jį esančių kaimyninių molekulių poliarizacija (**2 pav.**).



2 pav. Principinė poliarono schema. Rodyklės vaizduoja elektronus: žemyn nukreipta rodyklė rodo, kad elektronas turi neigiamą sukcininį kvantinį skaičių, o aukštyn nukreipta rodyklė rodo teigiamą elektrono kvantinį skaičių. Baltos linijos vaizduoja kraštinių elektroninių lygių HOMO ir LUMO energijas

Organiniuose puslaidininkiuose poliaronai atsiranda savaime, kai iš vienos neutralios molekulės krūvininkas peršoka į kitą neutralią molekulę, tuomet, kai iš metalo elektrode esančio krūvininkų rezervuaro krūvininkas injektuojamas į organinį sluoksnį, tuomet, kai molekulės sužadamos šviesa ar temperatūros poveikiu. Poliaronai juda organiniame puslaidininkyje šokuodami nuo vienos molekulės prie kitos, kaip kad aprašyta ankstesniame skyriuje. Jeigu

šokuodami tarp kaimyninių molekulių skirtingo krūvio poliaronai susitinka toje pačioje molekulėje, jie gali rekombinuoti išlaisvindami dalį energijos šilumos pavidalu (fononais) arba formuoti eksitoną (**3 pav.**).



3 pav. Principinė eksitono schema. Rodyklės vaizduoja elektronus: žemyn nukreipta rodyklė rodo, kad elektronas turi neigiamą sukininį kvantinį skaičių $s = -1/2$, o aukštyn nukreipta rodyklė rodo teigiamą elektrono sukininį kvantinį skaičių $s = +1/2$. Baltos linijos vaizduoja kraštinių elektroninių lygių HOMO ir LUMO energijas

Eksitonas – tai kvazidalelė, kurią kuria sąveikaujančiųjų elektrono ir skylės pora. Kristaliniuose puslaidininkiuose eksitonų Boro spindulys siekia kelis šimtus tarpatominių atstumų, eksitonų ryšio energijos yra kelių šimtų meV eilės, šie eksitonai vadinami Vanje Mott eksitonais. Tuo tarpu organiniuose puslaidininkiuose eksitonų, susiformavusių toje pačioje molekulėje, ryšio energija viršija 1eV, taigi šie eksitonai vadinami Frenkelio eksitonais. Organiniuose puslaidininkiuose taip pat gali formotis eksitonai, kai elektronas ir skylė yra kaimyninėse molekulėse. Šiuo atveju eksitono Boro spindulys pailgėja ir sumažėja ryšio energija. Tokie eksitonai vadinami CT (*angl.* charge-transfer) krūvio pernašos eksitonais. Šie eksitonai formuojasi apšviečiant organines Saulės celes, organiniuose kristaluose ir kitur. Tuo tarpu šiame darbe,

aptariant OLED prietaisus, mums svarbesni Frenkelio eksitonai, nes būtent jie lems organinio šviesos diodo spindulinę rekombinaciją. Frenkelio eksitonai skirstomi į tripletinius ir singletinius eksitonus. Tripletinio eksitono bendras elektrono ir skylės poros sukininis kvantinis kaičius lygus 1, o singletinio eksitono bendras sukinio kvantinis kaičius lygus 0 (**3 pav.**). Vėliau aprašysime fluorescencinius ir fosforescencinius reiškinius, priklausančius nuo eksitono tipo.

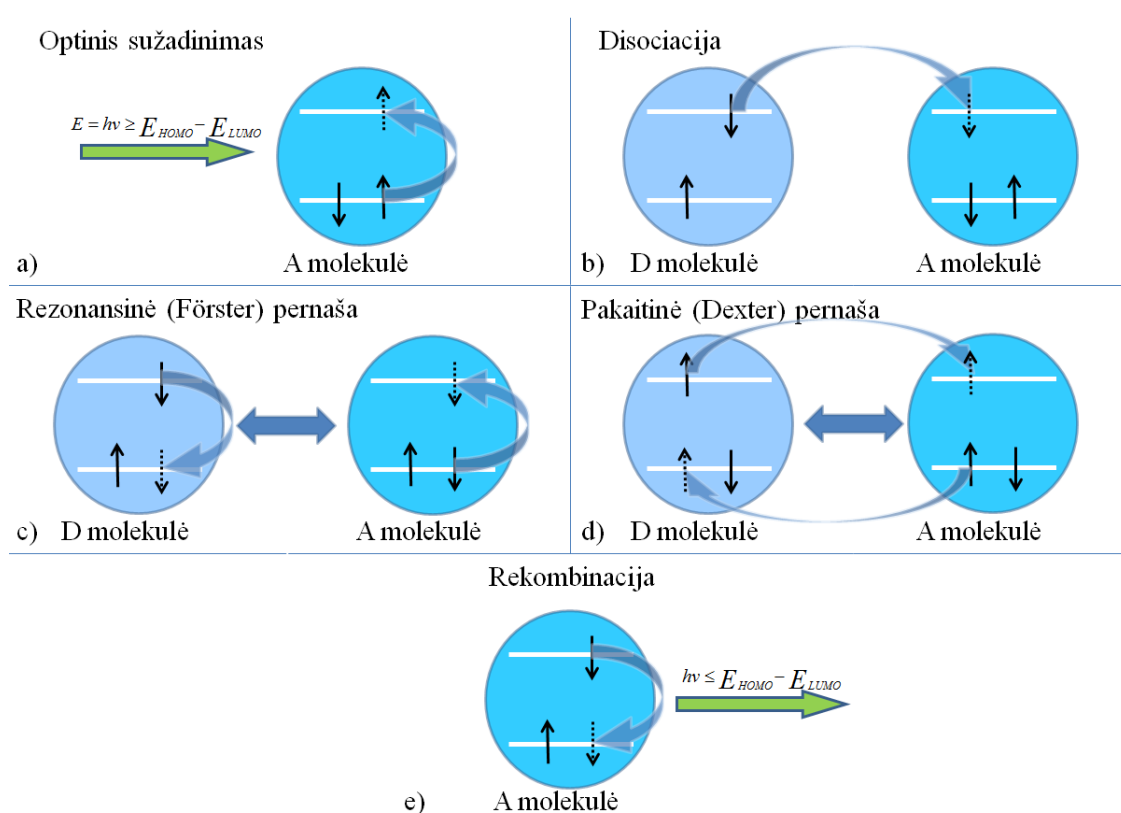
Eksitonai gali būti sužadinami elektriškai į medžiagą injektuojant krūvininkus arba šviesos energijos kvantais, kurių sužadinimo energija E turi atitikti tokią sąlygą:

$$E = h\nu \geq E_{HOMO} - E_{LUMO}, \quad (1)$$

čia E_{HOMO} , E_{LUMO} – HOMO ir LUMO energijų skirtumas atitinkamai.

Sužadintieji eksitonai gali rekombinuoti keliais būdais: arba emituotadmi fotoną, arba nespinduliniu būdu paversdami rekombinacijos energiją šiluma. Taip pat eksitonai gali disocijuoti, kuomet vienas iš kurio nors ženklo eksitoną sudarančių krūvininkų pereina į kaimyninę molekulę, o priešingo krūvio eksitoną sudariusi dalelė lieka toje molekulėje, kur vyko eksitoninis sužadinimas. Galima ir eksitonų migracija nuo vienos molekulės ant kitos, kuri vyksta arba perspinduliavimo, arba Förster, arba Dexter nespindulinių energijos pernašų pagalba. Förster arba rezonansinė pernaša vyksta dėl sužadintosios molekulės (D-donoro) dipolio sąveikos su sugeriančiosios molekulės (A-akceptorius) dipoliu. Taigi šiuo atveju sužadintosios D molekulės eksitono energija perduodama nespinduliniu būdu A molekulei, kurioje sužadinamas eksitonas. Ši rezonansinė pernaša vyksta dideliuose atstumuose ir būtina sąlyga jai įvykti yra ta, kad D molekulių liuminescencijos spektrai persiklotų su A molekulių sugerties spektrais [20]. Taigi visai nebūtina, kad D ir A molekulės būtų artimi kaimynai. Kritinis atstumas tarp D ir A molekulių, kuomet dar galima rezonansinė pernaša, vadinamas Förster nuotoliu. Skirtingoms molekulėms jis skiriasi ir priklauso nuo pernašos spartos, orientacinio faktoriaus

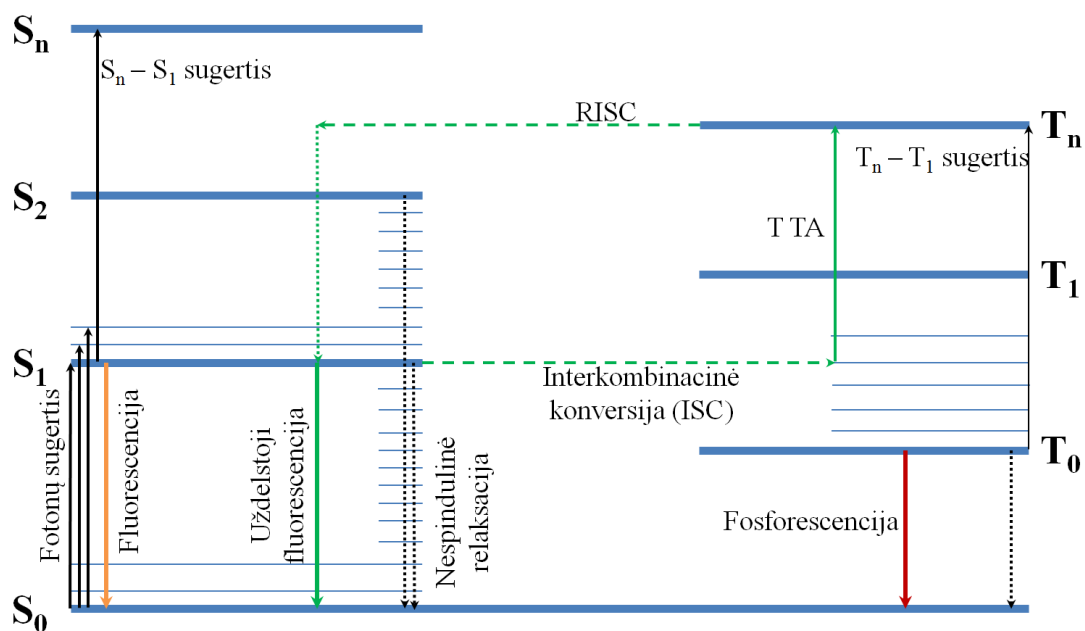
bei D molekulės liuminescencijos gyvavimo trukmės duotuoju atveju. Įprastai Förster nuotolio vertės organiniuose puslaidininkuose esti kelių nm eilės. Tuo tarpu Dexter arba pakaitinė energijos pernaša vyksta pasikeičiant elektronais. Sužadintasis D molekulės elektronas peršoka į A molekulės sužadintąjį lygmenį, o A molekulės nesužadintasis elektronas peršoka į D molekulės pagrindinį lygmenį. Elektronų pasikeitimas gali vykti tik susiklojant D ir A molekulių elektroninėms orbitalėms, todėl jis vyksta labai mažu atstumu, t.y. < 1 nm [21]. Taigi pakaitinė energijos pernaša vyksta sąveikaujant tik labai arti esančioms D ir A molekulėms. **4 pav.** pavaizduoja eksitoniniai vyksmai.



4 pav. Eksitoniniai vyksmai organiniuose dariniuose: a) eksitonas sužadinamas sugeriant fotoną, b) eksitono disociacija, sudarant du poliaronus, c) eksitono tolimoji migracija rezonansinės pernašos pagalba, d) eksitono artimoji migracija pakaitinės pernašos pagalba, e) eksitono rekombinacija – spindulinė arba nespindulinė

Dabar aptarsime fluorescencijos, fosforescencijos bei uždelstosios fluorescencijos reiškinius, susijusius su singuletiniais (S_1) ir tripletiniais (T_1)

eksitonais. Būtent tokie eksitonai gali būti sužadunami elektriškai arba šviesos pagalba organiniuose šviesos dioduose. Verta priminti, kad tripletinio eksitono bendras sukininis kvantinis kaitis lygus 1, o singuletinio eksitono bendras sukininis kvantinis skaičius – 0. Eksitono, esančio pagrindinėje nesužadintoje būsenoje, bendras kvantinis skaičius dėl Pauli draudimo principo elektronų sukiniams lygus 0, todėl ji žymima S_0 būseną (**5 pav.**). Kai molekulė sugeria fotoną ir yra optiškai sužadinama, vienas iš poroje esančių elektronų keliauja į sužadintąjį lygmenį ir palieka skylę sužadintajame lygmenyje. Kadangi fotonų sukininis kvantinis skaičius visuomet yra lygus 0, naujai sukurto eksitono sukininis kvantinis skaičius taip pat turi būti lygus 0. Taigi visi optiškai sužadintieji eksitonai yra singuletinės būsenos ($S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$).



5 pav. Jablonskio diagrama, vaizduojanti pagrindinius liuminescencijos reiškinius organinėse medžiagose

Eksitonai bet kurioje singuletinėje busenoje pirma vykstant vidinei konversijai nespindulinės relaksacijos būdu relaksuoja į žemiausią sužadintąjį singuletinę būseną S_1 , o iš jos – spinduliniu būdu, vadinamu fluorescencija, - į pagrindinę singuletinę būseną S_0 . Tipinės fluorescencijos sužadintųjų lygmenų gyvavimo trukmės yra kelių ns eilės. Taip pat singuletiniai eksitonai gali interkombinacinės konversijos ISC (*angl.* – Inner System Crossing) pagalba

pereiti į tripletines sužadintąsias būsenas, ten sąveikauti tarpusavyje ir tripletinės anihiliacijos (TTA) būdu sukurti aukštos singuletinės būsenos eksitoną, kuris nespinduliniu būdu relaksavęs į žemiausią sužadintąją singuletinę būseną iš jos relaksuotų fluorescuodamas. Toks procesas vadinamas uždelstąja fluorescencija. Be to, singuletiniai eksitonai gali ISC būdu pereiti į tripletines sužadintąsias būsenas, ten relaksuoti nespinduliniu vidinės konversijos būdu į žemiausią sužadintąją tripletinę būseną ir iš ten relaksuoti fosforescuodami į pagrindinę singuletinę būseną. Tokių šuolių osciliatoriaus stipriai daug mažesni nei šuolių iš singuletinės būsenos dėl to, kad elektronas fosforescencijos šuolio metu turi keisti savo sukininį kvantinį skaičių iš $-1/2$ į $+1/2$. Taigi fosforescencijos metu nelieka sukininio kvantinio skaičiaus tvermės dėsnio, todėl fosforescencija laikoma iš dalies draustiniu šuoliu. Teoriškai atrodytų, kad būtent dėl šio draudimo tripletinės būsenos turėtų gyvuoti be galo ilgai. Tačiau fosforescencinėse medžiagose sukinio-orbitinė sąveika šį draudimą sumažina ir sužadintosios tripletinės būsenos gali gyvuoti iki kelių sekundžių [21].

Išsiaiškinome, kad optiškai žadinami tik singuletiniai eksitonai. Tačiau kokie eksitonai žadinami, kai vyksta krūvininkų injekcija į organinį šviesos diodą? Pasirodo elektrinis sužadinimas lemia tai, kad elektronai ir skylės į prietaisą injektuojami būdami bet kokios sukininės konfigūracijos ir tik statistika lemia, kokios konfigūracijos eksitonus mes turėsime. Fluorescencinėse medžiagose 1 iš 4 eksitonų bus singuletinis, o 3 iš 4 eksitonų bus tripletiniai [22]. Šie tripletiniai eksitonai negali rekombinuoti spinduliniu būdu fluorescencinėse medžiagose. Taigi fluorescencinėse emisinėse organinėse medžiagose galimas maksimalus vidinis kvantinis efektyvumas (IQE – *angl.* Internal Quantum Efficiency) yra 25%. Aišku panaudojus TTA reiškinį, po kurio seka uždelstoji fluorescencija galima IQE didinti, tačiau uždelstoji fluorescencija trunka kelias milisekundes ar sekundes, o tai – lėtas procesas. Tuo tarpu fosforescencinėse medžiagose IQE gali siekti ir visus 100%, nes spinduliniu būdu rekombinuos visi eksitonai [23].

Taigi galimi keli keliai didinant liuminescuojančių sluoksnių OLED prietaisuose efektyvumą: arba pasinaudojant termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos reiškiniu 75% tripletinių eksitonų paversti singuletiniais, arba pasinaudojant efektyvia interkombinacine konversija 25% singuletinių eksitonų paverti tripletiniais. Dabar pateiksime tokių organinių medžiagų pavyzdžių.

Pirma aptarsime, kaip galime singuletinius eksitonus interkombinacinės konversijos pagalba paverti tripletiniais. Tam naudojamos mažamolekulinės organinės medžiagos, kurių centre yra sunkiojo ar pereinamojo metalo atomas, pvz.: Ir, Pt, Ru. Šie sunkūs atomai padidina sukinio-orbitinę sąveiką ir tripletinės būsenos gyvavimo trukmė mažėja iki 10 μ s - 0,5 μ s. Sukurtas singuletinis organinio ligando eksitonas sparčiai relaksuoja į metalo krūvio pernašos eksitono singuletinę būseną, o iš jos- efektyvios interkombinacinės konversijos būdu pereina į tripletinę metalo krūvio pernašos būseną ir rekombinuoja fosforescuodamas [24].

Kitu atveju žinant termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos reiškinį (TADF – *angl.* Thermally Activated Delayed Fluorescence) galima susintetinti jį atitinkančią organinės medžiagos struktūrą. Tai pirmasis padarė Ch. Adachi su komanda 2009 ir pademonstravo veikiančią TADF pagrindu OLED prietaisą [25]. Kad TADF reiškinys vyktų organinėje molekulėje turi būti tenkinama tokia sąlyga:

$$\Delta E_{ST} \approx kT, \quad (2)$$

čia ΔE_{ST} - pirmosios sužadintosios singuletinės ir pirmosios sužadintosios tripletinės energijos skirtumas, k - Bolcmano konstanta, T - kambario temperatūra. Taigi tripletinis eksitonas, kai energijos skirtumas tarp būsenų mažas, gali atgalinės interkombinacinės konversijos (RISC – *angl.* Reverse Intersystem Crossing) būdu pereiti į singuletinę būseną. TADF pasireiškia organinėse molekulėse, kurių centre yra pereinamųjų metalų atomai, pvz.: Sn, Au, Ag, Cu, arba organinėse molekulėse, turinčiose tiek donorinių, tiek

akceptorinių fragmentų, pvz.: karbazolo/sulfono dariniuose, ftalonitrilo dariniuose [26, 27].

Tolimesniuose skyreliuose aptarsime dar ir koloidinius kvantinius taškus bei OLED ir hibridinių OLED sandaras bei veikos mechanizmus.

3.4. Koloidiniai kvantiniai taškai

Pirmieji monodispersiniai CdS, CdSe, CdTe kvantiniai taškai susintetinti Mesačiuosetso universitete 1993 metais [28]. Kvantiniai taškai pasižymi siauru fotoluminescencijos spektru regimajame ir infraraudonajame ruožuose [29] dėl juose pasireiškiančių kvantinių sąspraudos reiškinių [30]. Kvantinė sąsprauda pradeda reikštis tuomet, kai nanokristalo dydis a tampa palyginamas su tame nanokristale esančio eksitono Boro spinduliu a_B :

$$a_B = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2}, \quad (3)$$

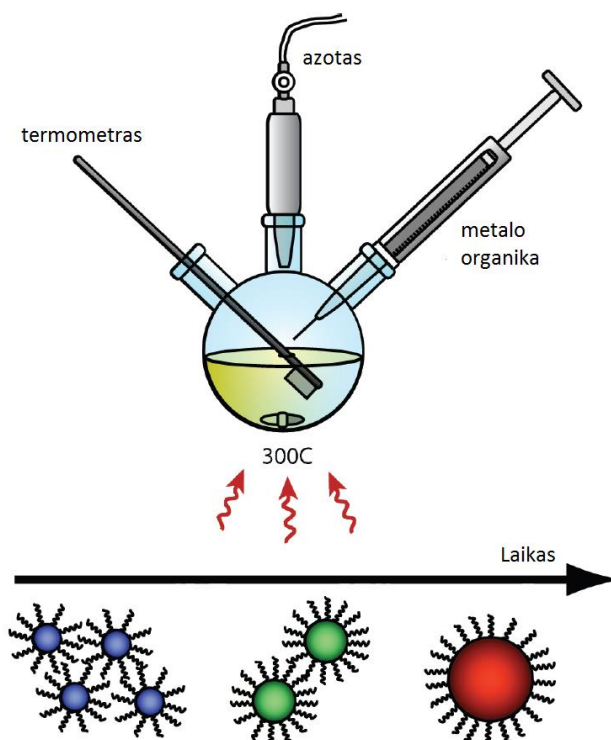
čia ε - santykinė kvantinio taško dielektrinė skvarba, μ - redukuota eksitono masė kvantiniame taške [31].

QD pasivuojaami organiniais ligandais, kad nesudarytų stambesnių konglomeratų ir galėtų tirpti tam tikruose organiniuose tirpikliuose. Tokius kvantinius taškus galima panaudoti pigioje QD OLED gamyboje, kai sluoksniai liejami iš tirpalo ar gaminami iš ritinio į ritinį metodu.

2.4.1. Kvantinių taškų sintezė

Kvantiniai taškai – tai nanometrų dydžio kristalai, kuriuose energijų vertės krūvininkams tampa diskretinės [31]. Yra du pagrindiniai nanodalelių tipai – tai koloidinės [32] ir epitaksinės dalelės [33, 34]. Koloidiniai kvantiniai taškai – dalelės, kurios auginamos metalo organinės sintezės būdu (žr. **6 pav.**), kitaip dar vadinamu trijų kakliukų kolbos sinteze, kurią išplėtojo Murėjus [28]. Metalo organinės medžiagos, pvz.: dimetilkadmis ir trioktilfosfino selenas, -

įšvirškčiamos į karštą 250°C temperatūros organinių molekulių, tokių kaip oleino rūgštis ir trioktilfosfino oksidas, mišinio tirpalą. Šių organinių molekulių mišinys elgiasi kaip aukštos temperatūros tirpiklis. Metalo jonai ir bemetaliai jonai reaguoja tirpale suformuodami branduolius. Šie branduoliai tolygiai augdami formuoja nanometrų dydžio kristalus. Kvantinių taškų dydis kontroliuojamas nanokristalitus greičiau ar lėčiau išimant iš karšto tirpalo ir juos vėsinant. Taigi dalelių dydį lemia tirpalo temperatūra ir auginimo laikas.



6 pav. Principinė metalo organinės sintezės schema

Šio proceso metu nanodalelių dydžių pasiskirstymas yra tolygus, tad iš nanodalelių galima formuoti monosluoksnį ant organinio sluoksnio ar padėklo. Tokios sintezės metu nanodalelės padengiamos organinių ligandų sluoksniu, tad priklausomai nuo ligandų nanokristalai tirpsta įvairiuose organiniuose tirpikliuose ar vandenyje. Taigi koloidiniai kvantiniai taškai dėl jų tirpumo tirpikliuose ir tolygaus dydžių pasiskirstymo fundamentaliai skiriasi nuo epitaksinių kvantinių taškų. Mat epitaksiniai nanokristalai auginami molekulinio spindulio epitaksijos būdu (MBE – *angl.* Molecular Beam Epitaxy). Šiuo atveju padėklas, ant kurio auginamos nanodalelės, pasirenkamas toks, kad padėklo ir

auginamo sluoksnio gardelių nesutapimas būtų kuo didesnis. Tuomet dėl didelio gardelių nesutapimo ant padėklo augantis sluoksnis nedrėkina padėklo ir sušoka į saleles. Šis augimas vadinamas Stranski – Krostanov augimu [33]. Toks nanodalelių augimas pagrįstas paviršiaus įtempimo energijos išlaisvinimu nestabilioje sistemoje, tad nanokristalai gaunami skirtingų dydžių ir skirtingų formų, be to, nepakankamai maži, kad juose pasireikštų kvantiniai efektai, o tai yra blogybė panaudoti juos hibridiniams organiniams šviesos diodams gaminti.

Taigi organiniams šviesos diodams naudojami būtent koloidiniai kvantiniai taškai dėl jų mažo dydžių pasiskirstymo, formos bei technologinio suderinamumo su organinių sluosknių technologija.

2.4.2. Kvantinių taškų taikymai ir fizika

Tipinis koloidinis kvantinis taškas susideda iš kristalinio puslaidininkio šerdies, kurios $a \leq a_B$, bei iš pasivacinio sluoksnio, kurį sudaro organinių medžiagų ligandai, pvz.: trioktilfosfino oksidas (TOPO) [35]. Šiuo metu populiariausi IIb-VIa ir IVa-Va grupių kvantiniai taškai- CdSe, CdSe/ZnS, PbS ir kiti. CdSe kvantiniai taškai buvo plačiai nagrinėjami pastaruosius dešimtmečius ir jų savybės yra gerai suprastos. Taip pat buvo sintetinama didelė galybė organinių ligandų jiems padengti. Nuo organinių ligandų cheminės sudėties priklauso kokiame tirpiklyje: toluene, vandenyje, tetrahidrofurane, koloidiniai kvantiniai taškai bus tirpūs [28, 35, 36]. Tačiau ligandai formuoja defektus kvantinių taškų šerdies paviršiuje, kurie veikia kaip krūvininkų pagavos centrai, o tai mažina kvantinių taškų *PL* kvantinį efektyvumą (*QY* – *angl.* Quantum Yield) [37]. Vienas iš galimų sprendimų yra padengti CdSe šerdį papildomu didesnio draustinio tarpo puslaidininkio tokio, kaip: ZnS, ZnSe, apvalkalu [38]. Tokiu atveju sužadintieji krūvininkai neįveikia apvalkalo energinio barjero ir lieka išprausti QD šerdyje, kur gali rekombinuoti emituodami fotoną [39]. Taigi tokie šerdies-apvalkalo tipo kvantiniai taškai naudojami QD OLED prietaisuose, kurių išorinis kvantinis efektyvumas siekia

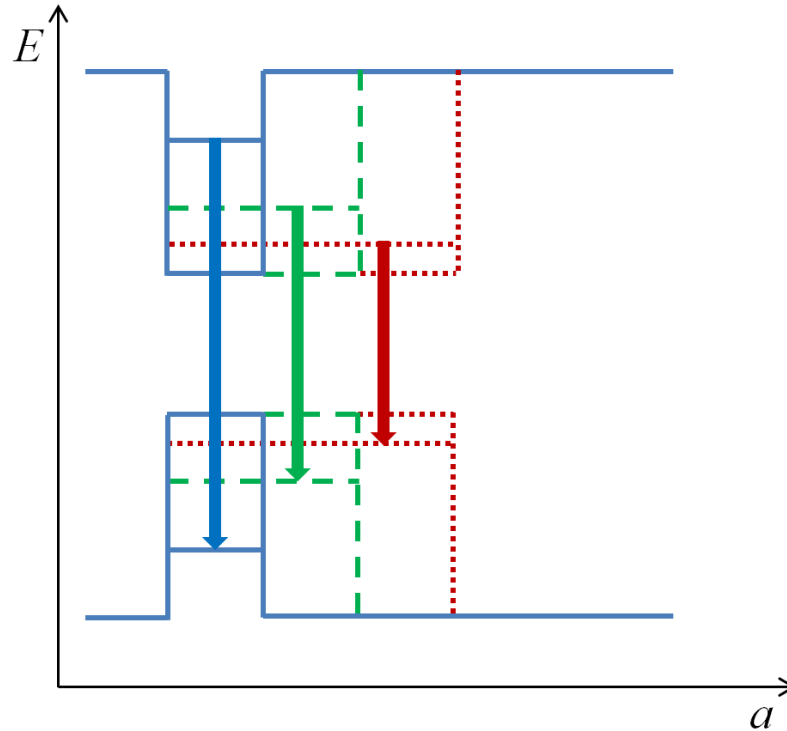
2% [40, 41, 42]. Dėl fotostabilumo šie kvantiniai taškai naudojami ir biologiniuose navikų fotožymenyse [36]. Naudojant CdSe kaip kvantinio taško šerdies puslaidininkį ir keičiant šerdies dydį galima gauti spinduliuotę, kuri kistų 500 nm-650 nm diapazone [28]. Kuomet norime gauti spinduliuotę CdSe šerdies 470nm-480nm diapazone, keičiant kv. taško šerdies dydį, tuomet kenčia kv. taško *PL QY* [43]. Šiuo metu jau yra sukurtos sintetinio metodikos šerdies-apvalkalo kvantiniams taškams, kurių liuminescencija vyksta iki 415nm [44, 45, 46]. Šie didelio *PL* kvantinio našumo kvantiniai taškai nenaudojami Saulės celėse, nes sužadintųjų krūvininkų išskyrimas apsunkinamas papildomu apvalkalo energiniu barjeru.

Dabar aptarsime kvantinių taškų fiziką. Pačiu primityviausiu požiūriu kvantiniame taške elektrono judėjimas yra apribotas k erdvėje visomis kryptimis, todėl elektrono energijos lygmenys pasidaro diskretiniai. Šis modelis taip pat sėkmingai aiškina tai, kodėl mažinant kvantinio taško dydį draustinis energijų tarpas kvantiniame taške didėja (**7 pav.**) [28].

Stiprios sąveikos atveju, kai $a \ll a_B$, kvantinių taškų sugerties spektras priklauso nuo kvantinio taško diskretinių energijos lygmenų ir atsiranda smulkus pataisymas dėl sužadintųjų elektrono ir skylės Kulono sąveikos [31], taigi sugerama energija E :

$$E = \hbar\omega_g = E_g + E_v^h(a) + E_c^n(a) - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon a}, \quad (4)$$

kur E_g – kvantinio taško šerdies draustinio tarpo energija, $E_v^h(a)$ ir $E_c^n(a)$ – skylių ir elektronų diskretinių sužadintųjų lygmenų energijos. Taigi stiprios sąveikos atveju Kulono sąveikos energija išlieka pakankamai maža palyginus su diskretinių sužadintųjų lygmenų energijomis.



7 pav. Kvantinio taško diskretinių lygmenų principinė schema, rodanti, kaip nuo kvantinio taško dydžio a plinta kvantiniai potencialiai šuliniai ir kinta sužadintųjų krūvininkų diskretiniai energijų lygmenys bei rekombinacijos šuolių energija

Sferinių nanokristalų atveju, kuomet jie apsupti begalinio potencialinio barjero, galime taikyti energijos sprendinius, kuriuos gauname spęsdami Šriodingerio lygtį taškui, patalpintam į 3D begalinę potencialinę dėžę. Taigi sprendinys diskretinėms energijoms $E_{k,l}^{h,n}$ bendru atveju užrašomas taip:

$$E_{k,l}^{h,n} = \frac{\hbar^2 \phi_{k,l}^2}{2m_{h,n} a^2}, \quad (5)$$

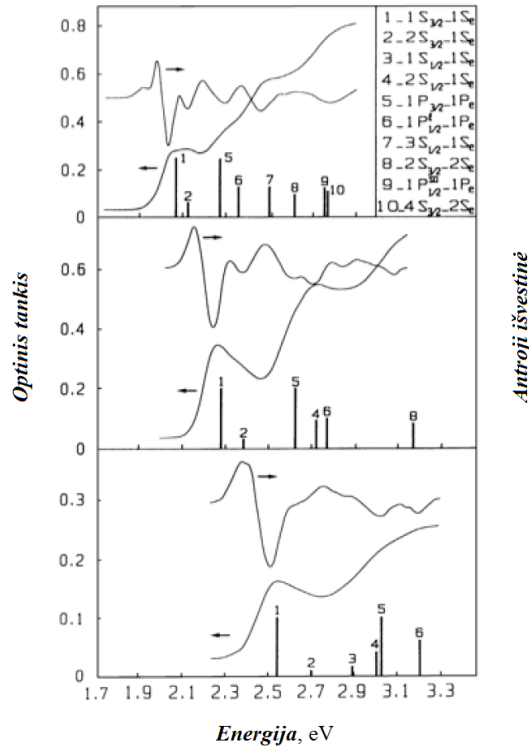
čia $m_{h,n}$ - elektrono ar skylės efektinės masės, $\phi_{k,l}$ - k -tosios eilės sferinės Beselio funkcijos l -toji šaknis, $j_k(\phi_{k,l}) = 0$. Taigi iš šios formulės aiškiai matome, kad didinant nanokristalo dydį a , diskretinės energijos $E_{k,l}^{h,n}$ mažėja, taigi sužadintojo šuolio energija taip pat mažėja.

Kaip jau išsiaiškinome (4) formulė pateikia supaprastintą energijos lygmenų kvantiniame taške vaizdinį, tačiau iš tiesų kvantinis taškas yra

kietakūnis puslaidininkinis darinys. O mes žinome iš kietojo kūno teorijos, jog kietakūniuose puslaidininkiuose egzistuoja parabolinių energijos juostų aproksimacija. CdSe, ZnSe kristalai yra cinko žėručio kristalinės struktūros kristalai, taigi k erdvėje laidumo juosta paraboliskumą išlaiko tik apie $k \approx 0$ vertę, o valentinė juosta išsigimusi 4 kartus ir ją sudaro 4 Γ subjuostos. Taigi realiu atveju kvantinių taškų diskretinių lygmenų aprašymas sunkėja, jei atsižvelgiama į gardelės simetrijos nulemtą juostų išsigimimą.

Naudojant Pidgeon – Brown modelį, kuomet juostų išsigimimas įvertinamas per krūvininkų efektines mases [47] ir naudojant 8 Luttinger-Kohn hamiltonianus [48] galima suskaičiuoti tikrąsias kvantinių taškų diskretinių energijų vertes ir leistinus šuolius tarp šių verčių. Pirmas žemiausias diskretinis energijos lygmuo QD skylėms aprašomas suminiu judesio kiekio momentu $j = \frac{3}{2}$ ir jis susideda iš banginių funkcijų, kurių orbitiniai momentai yra 0 ir 2. Taigi pirmas diskretinis lygmuo skylėms yra lyginis ir užrašomas tokiu bendru pavidalu: $1S_{3/2}$, čia S atitinka orbitinio momento modulio vertę 0. Kitas diskretinis lygmuo QD skylėms yra nelyginis ir užrašomas taip: $1P_{3/2}$. Verta pažymėti ir tai, kad nėra jokių draudžiamų šuolių susijusių su orbitiniais kvantiniais skaičiais. Šie teoriniai skaičiavimai visiškai dera su eksperimentiniais sugerties spektro rezultatais (**8 pav.**) [31, 49,].

Tuo tarpu kvantinių taškų PL spektras išliko ilgą laiką ne toks aiškus kaip sugerties spektras. Geros kokybės QD sluoksnio PL spektras yra batochromiškai pasislinkęs palyginus su šio sluoksnio absorbcijos spektro pirmuoju maksimumu. Nėgana to, PL gyvavimo trukmės šiuose kvantiniuose taškuose τ siekia nuo 10 ns iki 50 ns kambario temperatūroje, o 10 K temperatūroje τ pailgėja iki 1 μ s [50]. Taigi taikant įprastą parabolinę juostų aproksimaciją negalima paaiškinti šių relaksacijos laikų, tačiau viską išsprendė kvantmechaninis požiūris – iš tikro tiek elektronų, tiek skylių diskretiniuose sužadintuose lygmenyse banginės funkcijos yra pasislinkusios viena kitos atžvilgiu ir jų sanklota mažėja, o tai lemia ilgesnę sužadintųjų krūvininkų gyvavimo trukmę.



8 pav. 3,8 nm, 2,6 nm ir 2,1 nm spindulio CdSe kvantinių taškų eksperimentinių sugerties spektrų palyginimas su teoriniais rezultatais, gautais taikant 6 lygmenų skaičiavimus. Suskaičiuoti diskretiniai lygmenys atvaizduoti kaip diskretinės linijos sugerties spektruose. Linijų dydis atitinka atitinkamo šuolio intensyvumą [31]

Taip pat krūvininkų efektinių masių aproksimacija padeda sprendžiant apie *PL* spektro Stokso poslinkį ir demonstruoja, kad CdSe kvantiniuose taškuose atsiranda tamsieji eksitonai, kurių spindulinė rekombinacija uždrausta dėl lyginio judesio kiekio momento [51]. Iš esmės tamsusis eksitonas – tai eksitonas, kuris yra pagrindinėje būsenoje, taigi jo suminis orbitinis momentas lygus ± 2 . Kadangi nesužadintojo eksitono suminio orbitinio momento projekcija lygi 0, tai tamsusis eksitonas negali būti sužadintas sugeriant fotoną ir rekombinuoti išspinduliuodamas fotoną, nes sugertų ir išspinduliuotų fotonų suminio orbitinio momento projekcija yra ± 1 . Taigi norint sukurti tamsųjį eksitoną, prieš tai fotosužadiniu sukuriamas įprastas eksitonas, kuris fononinių sąveikų pagalba gali termalizuotis į tamsųjį eksitoną. Atsiradęs energijų pokytis tarp sugerties pirmojo piko ir pirmojo fotoluminescencijos piko yra susijęs su

energijų skirtumu tarp pirmojo lygmens sužadintojo eksitono ir tamsiojo eksitono [31]. Šis energijų skirtumas turi būti tokio dydžio, kad fononinių virpesių pagalba būtų galima pereiti iš tamsiojo eksitono būsenos į pirmąją eksitoninę būseną ir atvirkščiai. Tamsiojo eksitono ir pirmojo lygmens eksitono energijų skirtumo priežastis slypi kvantinių taškų formoje, pvz.: kvantiniai taškai yra ne sferiški realybėje, o elipsoidinės formos; ir elektrono – skylės pakaitinės sąveikos mechanizme, kuris išformuoja pirmojo sužadintojo lygmens eksitoną.

Elektrono-skyelės pakaitinis mechanizmas tampa itin svarbus nm eilės struktūrose, kuomet kvantinė sąveika stipri. Šiuo atveju pakaitinis hamiltonianas $\hat{\mathcal{H}}$ užrašomas taip:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{2}{3}C_{pak}a_0^3\delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_h)\sigma\mathbf{J}, \quad (6)$$

čia C_{pak} – pakaitinės sąveikos stiprumo konstanta, a_0 - gardelės konstanta, σ - Pauli matricos, kur elektrono sukininis kvantinis skaičius lygus $-1/2$, \mathbf{J} – matricos skylėms, kur skylės sukininis kvantinis skaičius lygus $-3/2$. Nanokristaluose, kurie turi kubinę gardelę, elektrono-skyelės pakaitinė sąveika lemia pirmojo sužadintojo eksitoninio lygmens skilimą į optiškai leistiną singletinę (suminis orbitinis judesio kiekio momentas lygus 1) ir optiškai draustinę tripletinę (suminis orbitinis judesio kiekio momentas lygus 2) būsenas. Energijų skirtumas tarp singletinės ir tripletinės būsenų $\hbar\omega_{ST}$ nulemtas kvantinio taško dydžio a :

$$\hbar\omega_{ST} = \frac{8}{3\pi} \cdot \left(\frac{a_0}{a}\right)^3 C_{pak}, \quad (7)$$

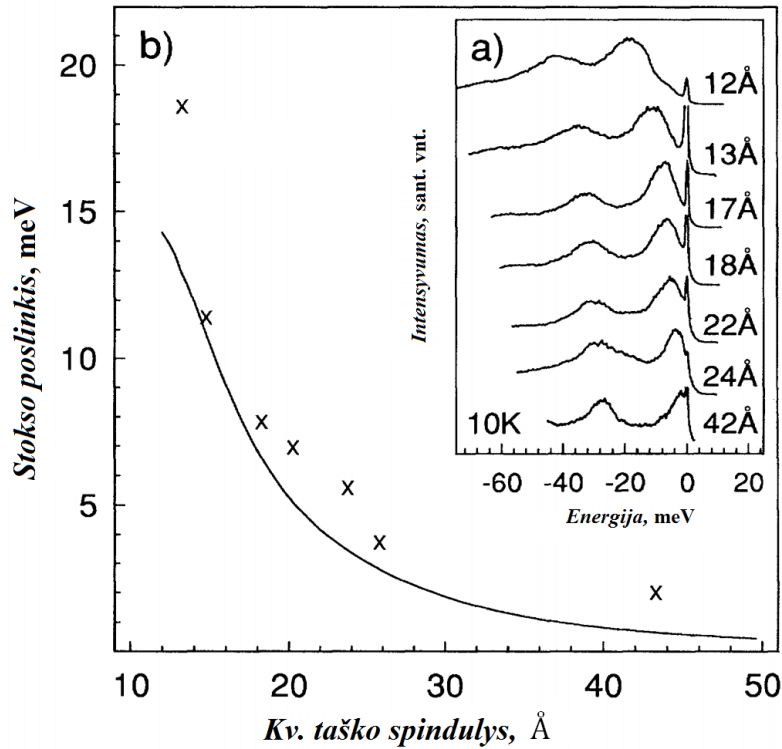
o heksagoninio tipo cinko žėručio kristaluose, tokiuose kaip CdSe šis $\hbar\omega_{ST}$ skirtumas išreiškiamas taip:

$$\hbar\omega_{ST} = \frac{2}{\pi} \cdot \left(\frac{a_0}{a}\right)^3 C_{pak}. \quad (8)$$

Taigi iš (7) ir (8) išraiškų matyti, kad energijų skirtumas tarp singletinės ir tripletinės būsenų kvantiniame taške tuo didesnis, kuo kvantinio taško dydis a_0 mažesnis, pvz.: esant $a_0 = 60 \text{ \AA}$, $\hbar\omega_{ST} \cong 20 \text{ meV}$.

9 pav. vaizduoja eksperimentinius Stokso poslinkio tarp pirmojo sugerties maksimumo ir fotoluminescencijos pirmojo maksimumo rezultatus

bei teorinius energijos skirtumo tarp tamsiojo eksitono ir pirmojo lygmens sužadintojo eksitono rezultatus [51].



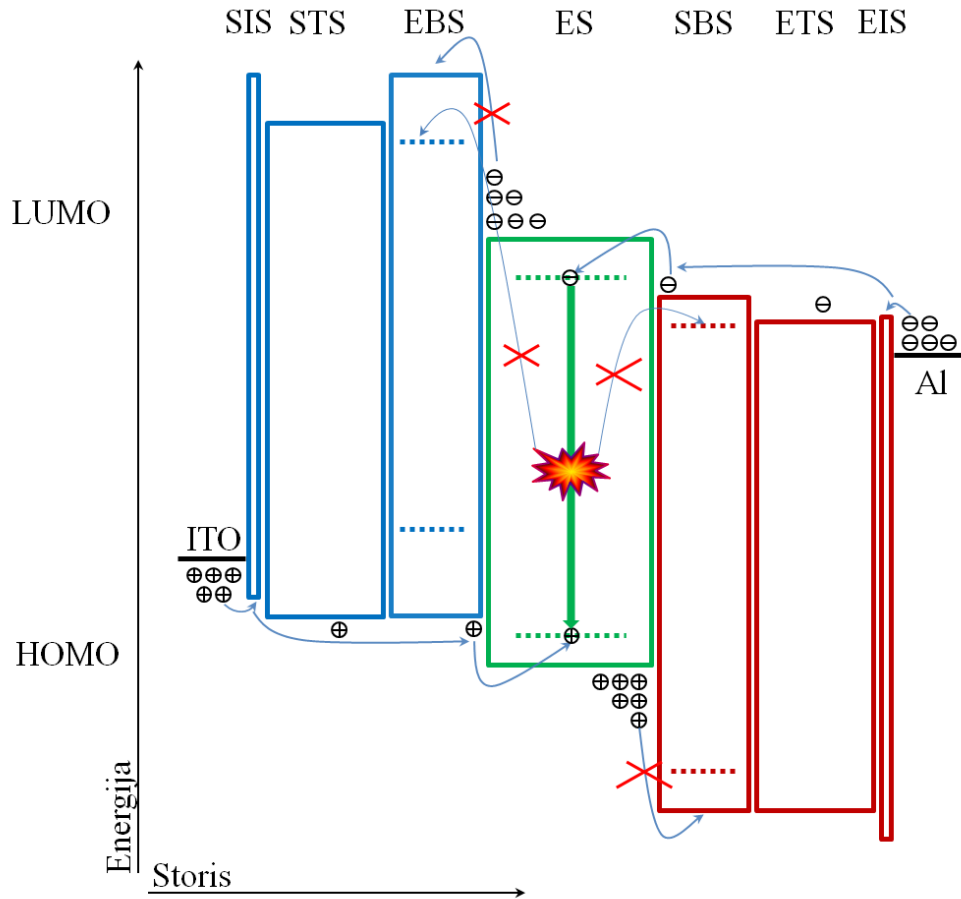
9 pav. a) Normalizuotas fluorescencijos intensyvumo spektro siaurėjimas didėjant kvantinių taškų iš CdSe spinduliui. **b)** Stokso poslinkio priklausomybė nuo kvantinių taškų iš CdSe spindulio. X pažymėti taškai atitinka eksperimentinius rezultatus, o linija – teorinių skaičiavimų rezultatus.

Adaptuota pagal [51]

Taigi iš šio paveikslėlio matome, kad teorinės ir eksperimentinės vertės geriausiai sutampa, kai kvantinių taškų dydžiai pakankamai dideli. Itin mažiems kvantiniams taškams Stokso poslinkis pervertinamas, nes neįskaitoma fononinė sąveika, svarbi itin mažiems nanokristalams.

3.5. Tipinė OLED sandara ir funkciniai sluoksniai

Aptarus organinių molekulių bei kvantinių taškų sužadimus būtų tikslinga aprašyti ir tipinę organinio šviesos diodo struktūrą (**10 pav.**).



10 pav. Tipinė organinio šviesą emituojančio diodo struktūra

Iš **10 pav.** matome, kad šiuolaikinė OLED prietaiso struktūra yra sudėtinga, nes ji sudaryta iš kelių sluoksnių, kurie atlieka skirtingas funkcijas, kad būtų pagerintas paties OLED šviesinis efektyvumas. Taigi organinis šviestukas susideda iš dviejų elektrodų, tarp kurių užgarinami keli organiniai sluoksniai. Vienas iš elektrodų yra skaidrus regimajai spinduliuotei ir pasižymi skyliniu laidumu, t.y. jo elektronų išlaisvinimo darbas yra gan didelis, o kitas elektrodas turi veikti kaip veidrodis ir injektuoti į struktūrą elektronus, taigi jo elektronų išlaisvinimo darbas mažesnis. Dažniausiai anodas dengiamas laidžiu indžio alavo oksido sluoksniu (*angl.* Indium Tin Oxide - ITO), o ant jo

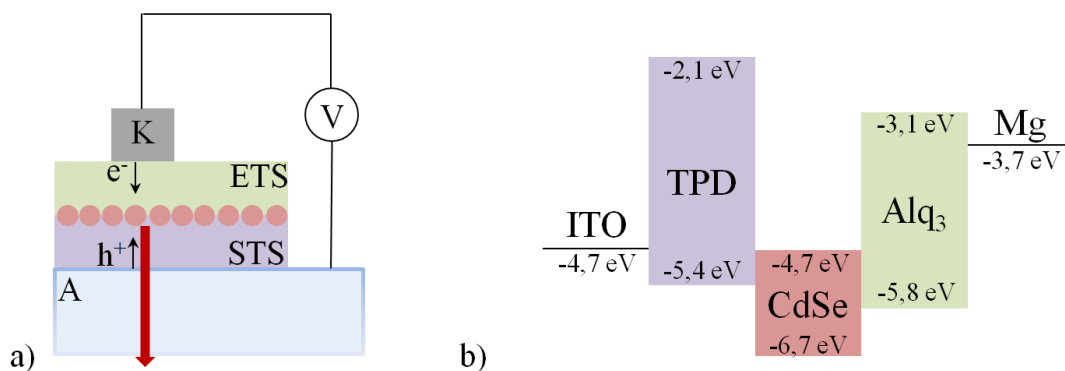
dengiamas skylių injekcinis sluoksnis (SIS). SIS reikalingas tam, kad į organinę struktūrą būtų injektuotas pakankamas skylių kiekis iš anodo į organinės medžiagos HOMO lygmenį, prijungus teigiamą įtampą. Be to, SIS gerina kitų būsimų organinių sluoksnių adheziją prie elektrodo. SIS sluoksniams naudojami tiek polimerai, pvz.: PEDOT:PSS - poli(3,4-etilenodioksitiofenas)-poli(stireno sulfonatas); tiek mažamolekuliniai dariniai, pvz.: 4,4',4''-tris[fenil(m-tolil)amino]trifenilaminas; tiek metalų oksidai, pvz.: MoO₃, V₂O₅ [52], tiek savitvarkiai monosluoksniai, pvz.: 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracianochinodimetanas (F4TCNQ) [53]. Ant SIS dengiamas skylių transportinis sluoksnis (STS), kurio skylių judriai yra pakankamai dideli, lyginant su emisinio sluoksnio krūvininkų judriais [54]. Atsižvelgiant į SIS ir STS HOMO lygmenų suderinamumą STS naudojamos tokios mažamolekulinės medžiagos kaip: N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diaminas (NPB), 4,4'-bis(N-carbazolil)-1,1'-bifenilas (CBP), N,N'-bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidinas (TPD). STS taip pat gali būti papildomai praturtinami, kad skylių judris didėtų. Skylės, perėję STS sluoksnį, dar turi įveikti elektronus blokuojantį sluoksnį (EBS). Šio sluoksnio HOMO lygmuo turi sutapti su STS HOMO lygmeniu. EBS sluoksnis atlieka kelias funkcijas: pirma, kadangi EBS LUMO lygmuo energetiškai aukščiau palyginus su emisinio sluoksnio (ES) LUMO lygmeniu (**10 pav.**), tai jis turi sudaryti aukštą energinį barjerą elektronams, kad šie nepatektų į STS; antra, EBS erdvėje atskiria eksitonus nuo STS, kuris, ypač praturtintas, veikia kaip efektyvus liuminescencijos gesintojas [55]; trečia, eksitonus išspraudžia emisiniame sluoksnyje (**10 pav.**), o tai ypač svarbu fosforescenciniams ES, nes jų eksitonai gyvuoja ilgai ir gali migruoti iš ES į kitus šalia esančius sluoksnius. Taigi EBS sluoksniams naudojamos tokios medžiagos, kurių tripletinio sužadinimo energija didesnė už ES tripletinio sužadinimo energiją [56, 57, 58]. Dažniausiai EBS sluoksnio funkciją atlieka STS medžiagos su aukštu LUMO lygmeniu, pvz.: TPD, NPB, N,N'-bis(fenantren-9-il)-N,N' -bis(fenil)-benzidinas (PAPB). Ant EBS sluoksnio dengiamas ES sluoksnis, kuriame vykta eksitonų, tripletinių ar singuletinių, rekombinacija. ES sluoksniams naudojamos tiek fosforescencinės medžiagos,

pvz.: tris[1-fenilisochinolino-C₂,N]iridis (III) (Ir(piq)₃), tris[2-fenilpiridinato-C²,N]iridis (III) (Ir(ppy)₃), tris[2-(4,6-difluorofenil)piridinato-C²,N]iridis (III) (Ir(Fppy)₃); tiek fluorescencinės medžiagos, pvz.: perilenas, antracenas; tiek uždelstą fluorescenciją pasižyminčios medžiagos: 9'-[4-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)fenil]-3,3'',6,6''-tetrafenil-9,3':6',9''-ter-9H-karbazolas (BDPCC-TPTA), 2,7-bis(difenilamino)-10-fenil-10H-spiro(akridino-9,9'(4,5-diazafluorenas) (DPAA-AF), dibenzo{[f,f']-4,4',7,7'-tetrafenil}diindeno[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perilenas (DBP). Rekombinacijos ypatumai aptarti skyrelyje anksčiau. Ant ES sluoksnio dengiami toliau skylių blokavimo sluoksnis (SBS), elektronų transportinis sluoksnis (ETS), elektronų injekcinis sluoksnis (EIS), kurių funkcijos atitinka EBS, HTS, HIS funkcijas atitinkamai, tik elektronų pernaša vyksta LUMO lygmeniu. SBS sluoksniui parenkamos tokios organinės medžiagos kaip: 1,3,5-tri[(3-piridil)-fen-3-il]benzenas (TmPyPB), 2,9-bis(naftalen-2-il)-4,7-difenil-1,10-fenantrolinas (NBphen). ETS dažniausiai naudojamos medžiagos: 2-(4-(9,10-di(naftalen-2-il)antracen-2-il)fenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidiazolas (Bepq₂), tris-(8-hidroksichinolino)aliuminis (Alq₃). Elektronų injekcijai naudojami Cs₂CO₃, MoO₃, LiF sluoksniai. Katodui parenkamos medžiagos su mažu elektronų išlaisvinimo darbu: Al, Mg, Ca ir kt.

Šiame darbe pristatomi OLED, kurių tipinė sandara yra tokia: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, čia kaip ES bus naudojami naujai susintetinti benzochinolino, naftochinolino ir 1,8-naftiridino dariniai.

3.6. Hibridiniai organiniai – kvantinių taškų šviesos diodai

Kaip ir organiniame šviesos diode taip ir hibridiniame šviestuke rasime analogiškus SIS, STS, ES, ETS, EIS bei elektrodus, iš kurių vienas bus skaidrus regimajai spinduliutei. Tačiau šiuo atveju ES sudaro kvantinių taškų monosluoksnis su (be) organiniu emisiniu sluoksniu. Pirmieji hibridiniai OLED dariniai buvo pademonstruoti Berklio laboratorijoje 1994 metais. Colvin su bendradarbiais pagamino ITO/PPV/CdSe/Mg struktūros šviesą emituojantį diodą, kuris veikė esant 4V slenkstinei įtampai [59]. Šie kvantinių taškų hibridiniai organiniai šviestukai buvo neefektyvūs, nes kvantiniai taškai nesufurmavo monosluoksnio, ir krūvininkų judėjimas tarp kvantinių taškų, apsuptų organiniais ligandais, buvo labai apsunkintas. Pirmas efektyvus hibridinis prietaisas buvo pagamintas tuomet, kai tarp OLED prietaisams būdingų STS ir EBS įterptas kv. taškų monosluoksnis (**11 pav.**) [29].



11 pav. a) tipinė hibridinio OLED struktūra, **b)** hibridinio OLED prietaiso energinė diagrama

Toks prietaisas emitavo siauroje raudonoje regimojo spektro dalyje esančią elektromagnetinę spinduliotę, tačiau jo išorinis kvantinis efektyvumas (*angl.* External Quantum Efficiency - *EQE*) tesiekė 0,05%.

Kaip matome iš **11 pav.**, šiame hibridiniame šviestuke skylės injektuojamos kaip ir įprastuose organiniuose šviesos dioduose iš ITO anodo į organinį skylių transportinį/skylių injekcinį sluoksnį (EIS/STS). Įveikusios 1,3 eV barjerą skylės injektuojamos į kvantinių taškų monosluoksnį. Tuo tarpu elektronai kaip ir organiniuose dioduose į emituojančius kvantinius taškus patenka iš Mg elektrodo per organinius elektronų injekcinius/elektronų transportinius sluoksnius (EIS/ETS). Šiuo atveju STS yra iš TPD medžiagos, o ETS – iš Alq_3 medžiagos. Taigi kvantinių taškų monosluoksniu aplinkoje susitikę skylė ir elektronas gali: a) formuoti eksitoną kvantiniame taške, kuris rekombinuos spinduliniu būdu šiuo atveju raudonojoje siauroje regimojo spektro srityje, b) formuoti eksitoną STS ar ETS sluoksnyje, kuris rekombinuos spinduliniu būdu viename iš organinių sluoksnių, c) formuoti eksitoną STS ar ETS sluoksnyje, kuris nespinduliniu būdu (žr. **4 pav.**) gali būti perneštas į kvantinį tašką ir rekombinuos spinduliniu būdu siauroje spektro srityje.

Dėl mažų *EQE* atrodė, kad neįmanoma gaminti efektyvių hibridinių OLED prietaisų, tačiau pasidarbavę chemikai susintetino naujos kartos branduolio – apvalkalo tipo (*angl.* core-shell) kvantinius taškus, pvz.: CdSe/ZnSe, CdSe/CdS, CdS_xSe_{1-x}/ZnS . Tokio tipo kvantinių taškų hibridiniai OLED prietaisai daug efektyvesni, *EQE* siekia ~ 0,2 % [60]. Šiuo atveju skylė iš anodo keliauja pernašos sluoksniais ir „įkrenta“ į kv. taške esančią branduolio kuriamą potencinę duobę, o tai mažina kv. taško tikimybę oksiduotis. Tuo tarpu mažas potencinis barjeras tarp branduolio ir apvalkalo kv. taško laidumo juostoje bei maža elektrono efektinė masė lemia elektrono banginės funkcijos delokalizaciją visame kvantinio taško tūryje, o tai šiuo atžvilgiu lengvina elektronų transportą ir pagavą. Taigi tokio tipo hibridinių organinių šviesos diodų veikimas priklauso nuo elektronų migracijos nuotolio kv. taškų sluoksnyje, kurį galima modifikuoti keičiant išorinį elektrinio lauko stiprį [61].

Toliau sekė kvantiniai taškai, kurie tirpo bet kokiame organiniame tirpiklyje, o tai padidino organinių medžiagų ir kv. taškų cheminį suderinamumą. Tačiau, kaip veikia skirtingose spektro srityse emituojantys QD OLED prietaisai, nėra iki galo suprasta. Pavyzdžiui: kodėl raudonojoje regimojo

spektro srityje emituojantys hibridiniai prietaisai yra efektyvesni nei emituojantys žaliojoje ar mėlynojoje regimojo spektro srityse. Yra aišku, kad eksitonai sukurti tokiose hibridinėse struktūrose rekombinuoja kvantiniuose taškuose, nes QD OLED elektroluminescencijos spektrai siauri, tačiau eksitonų susidarymo vieta išlieka neaiški. Taigi siauram elektroluminescencijos spektrui paaiškinti naudojami du vienas kitą papildantys modeliai: a) tiesiogiai į kvantinį tašką injektuoti krūvininkai sudaro eksitoną, kuris rekombinuoja spinduliniu būdu; b) eksitonai kuriami organiniuose sluoksniuose ir nespinduliniu ar perspinduliavimo būdu pernešami į kv. taškus, kuriuose rekombinuoja spinduliuodami. Pasinaudoję dvejais mechanizmais šiose tezėse pristatysime plataus spektro QD OLED.

4. Gamybos technologija

3.1. OLED gamybos technologija

Liejimas išsukant ir vakuuminis garinimas yra dažniausiai naudojami būdai formuojant organinius sluoksnius. Vakuuminio garinimo procesas yra pranašesnis nei liejimo, nes liejimo procese yra naudojamas tirpiklis, kuris gali suardyti cheminių medžiagų struktūrą, taip pat dėl tirpalo ir tirpinamos medžiagos negrynumo gali būti sunku gauti sluoksnius be priemaišų. Be to, ištyrus emisiniam sluoksniui naudojamus benzochinolino, naftichinolino ir 1,8-naftiridino darinius, buvo pastebėta, jog daugelis jų yra problematiško tirpumo medžiagos. Visų pirma, sluoksniui sudaryti reikalinga didelė tirpalo koncentracija ~ 50 mg/ml. Antra, tirpiklyje net pakeltoje temperatūroje, iki 50 °C, priklausomai nuo tirpiklio, ir paveikus 10 minučių ultragarsu emisinės medžiagos sunkiai tirpo. Medžiagų tirpumas buvo patikrintas toluene, tetrahidrofurane, chlorbenzene, dichlormetane bei chloroforme. Trečia, lieti sluoksniai nebuvo tolydūs, buvo sunku užtikrinti vienodą sluoksnio storį per visą padėklą. Taigi nuspręsta šiame darbe organinius sluoksnius termiškai garinti.

Organinė medžiaga garinimo metu yra vakuume, o jos temperatūra yra keliama iki garavimo ar sublimacijos temperatūros. Temperatūra yra laikoma pastovi tol, kol ant stiklo padėklo su skaidriu mažos varžos ITO sluoksniu užgaruoja reikiamas organinės medžiagos sluoksnis. Toks būdas tinka garinti ir kelias medžiagas vienu metu, sudarant medžiagų mišinį sluoksnyje, ir garinti kelis medžiagų sluoksnius paeiliui.

Deja garinimo metodas turi savų trūkumų. Toks metodas galimas naudoti tik mažamolekulinėms medžiagoms, kai apytikslė orientacinė organinės molekulės molinės masės riba – 1500 g/mol, nes dėl aukštos temperatūros didelės ar specifinės struktūros molekulės gali skilti, todėl polimerinėms medžiagoms jis netinkamas. Taip pat dėl vakuuminės įrangos dydžio yra ribojamas padėklo plotas.

Organiniai sluoksniai buvo garinami terminio garinimo įrenginiu, kuris yra patalpintas azoto atmosferos kameroje (*angl.* Glove Box). Garinimo kamera pavaizduota **12 pav.**



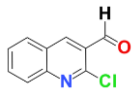
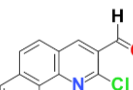
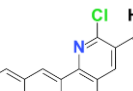
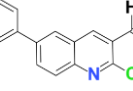
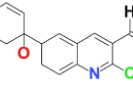
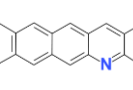
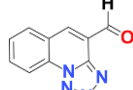
12 pav. Garinimo įrenginys

Terminio garinimo įrenginio principinė veikimo schema yra tokia: pirma, rotacinis siurblys siurbia orą iš vakuuminės kameros ir sudaro pradinį vakuumą, antra, įjungiamas turbomolekulinis siurblys, kuris per valandą pasiekia 10^{-5} torr eilės vakuumą, kuriame galima garinti organinius sluoksnius.

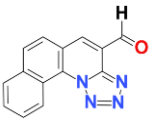
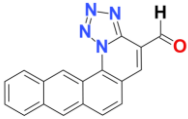
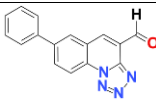
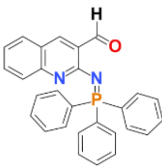
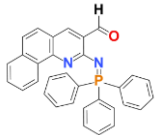
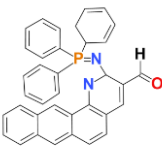
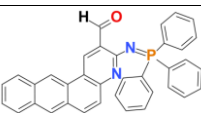
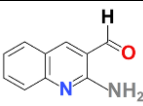
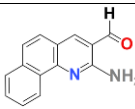
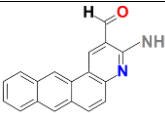
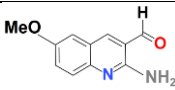
Prieš pradėdant siurbti orą iš įrangos, stiklo padėklai su laidžiu ITO sluoksniu dedami ant besisukančio padėklo **12 pav.** viršuje, o tiriamoji medžiaga patalpinama į keramikinį tiglą, kuris įmontuojamas į didelės varžos volframinę spiralę, kuria, sujungus elektros grandinę, teka didelio stiprio elektros srovė, kaitinanti minėtąjį kaitrinį elementą. Kaitinimo įranga sugraduota pagal srovės kuriamą temperatūrą tiglyje. Pasiekus norimą vakuumą, pradėdama termiškai garinti medžiaga. Tiksliai žinant medžiagos lydymosi temperatūrą, galima iš karto nustatyti garinimo temperatūrą, tačiau verta pastebėti, jog vakuume savitosios lydymosi ir virimo temperatūrų vertės yra žemesnės dėl žemo atmosferos slėgio, be to, daugelis organinių medžiagų pradeda sublimuoti daug žemesnės nei lydymosi temperatūros taške. Šios savybės unikalios kiekvienai

medžiagai, todėl prieš pradėdant galutinio bandinio matavimams gamybą būtina iširti medžiagų garavimo subtilybes – kokybines bei kiekybines charakteristikas, tinkamus garinimo proceso parametrus. Skirtingų medžiagų, naudojamų skirtingiems funkciniam sluoksniams šviesos dioduose, cheminės formulės ir garinimo parametrai pateikti **1 lentelėje**.

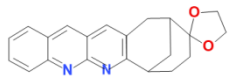
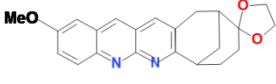
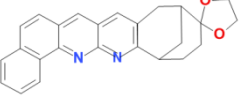
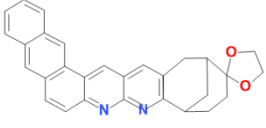
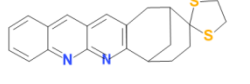
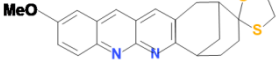
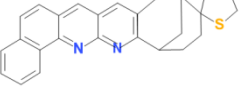
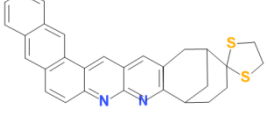
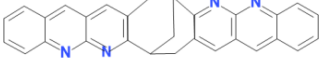
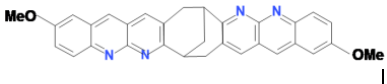
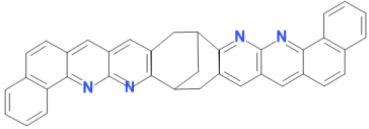
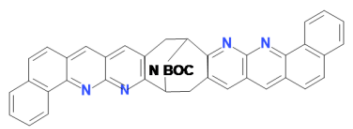
1 lentelė. Tiriamųjų medžiagų cheminės struktūros ir garinimo parametrai

Medžiagos kodas	Pakaito grupė	Molekulės struktūrinė cheminė formulė	Garinimo temperatūra, $T/^{\circ}\text{C}$	Užgarintojo medžiagos sluoksnio tipas
(2a)	<i>Chloro</i>		148	ES
(2b)			96	ES
(2c)			96	ES
(2d)			50	ES
(2e)			96	ES
(2f)			96	ES
(3a)			148	ES

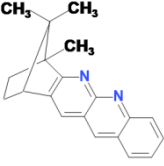
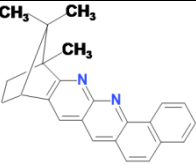
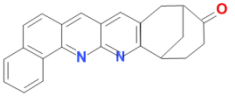
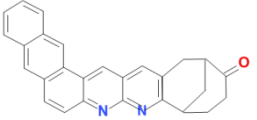
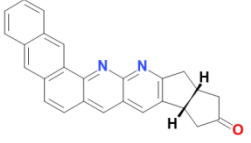
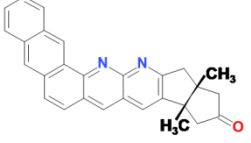
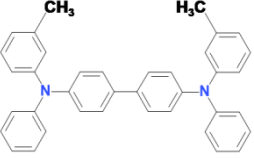
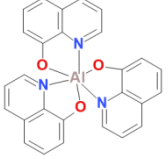
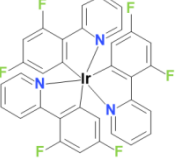
1 lentelės tęsinys

(3b)	<i>Tetrazolo</i>		148	ES
(3c)			148	ES
(3d)			50	ES
(4a)	<i>Imunofosforano</i>		148	ES
(4b)			148	ES
(4c)			148	ES
(4f)			148	ES
(5a)	<i>Amino</i>		180	ES
(5b)			180	ES
(5f)			150	ES
(5g)			150	ES

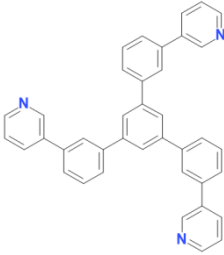
1 lentelės tęsinys

(30)	<i>Dioksi</i>		148	ES
(31)			148	ES
(34)			148	ES
(36)			148	ES
(32)	<i>Ditio</i>		148	ES
(33)			96	ES
(35)			148	ES
(37)			208	ES
(15)	<i>Dubleks</i>		208	ES
(16)			148	ES
(19)			50	ES
(21)			208	ES

1 lentelės tęsinys

(28)	<i>Kamparo</i>		148	ES
(29)			148	ES
(17)	<i>Okso</i>		148	ES
(18)			148	ES
(26)			255	ES
(27)			208	ES
TPD		-		200
Alq3	-		240	ETL
Ir(Fppy) ₃	-		290	ES

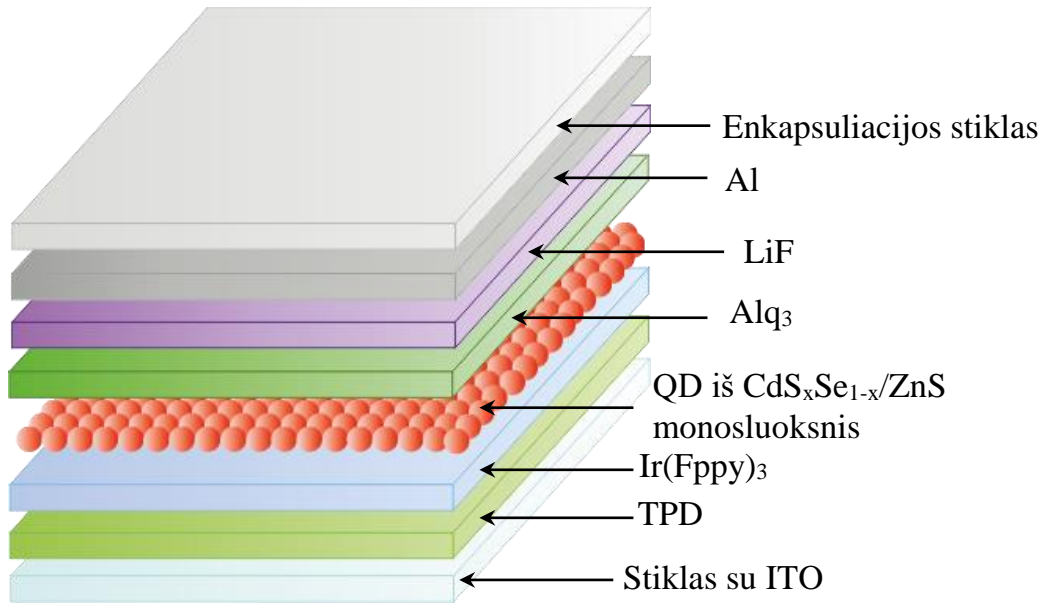
1 lentelės tęsinys

TmPyPB	-		190	SBS
---------------	---	---	-----	-----

Tuo tarpu medžiagų storis tiksliai kontroliuojamas jutikliais (**12 pav.**) ir sklendėmis virš kiekvieno garinimo tiglio, o garinimo įrangos ekrane matoma visa garinimo proceso informacija: garavimo greitis, užgarintos medžiagos storis ir kt. Žinoma, storio matuokliai prieš matavimą turi būti sukalibruoti remiantis kitais storio matavimo metodais. Ši įranga leidžia padengti sluoksnius itin tolygiai, nes padėklai nuolat sukami garinimo šaltinių atžvilgiu. Al/LiF elektrodai užgarinti vėliau, pakeitus garinimo kaukes. Verta pastebėti, kad Al ir LiF sluoksniams garinti nenaudojami keramikiniai tigliai, o naudojami atitinkamai volframo (Wf) apvijos ir molibdeno (Mo) loveliai, per kuriuos teka srovė. Kaisdamos Wf apvijos bei Mo lovelis lydo Al ir LiF atitinkamai ir jie per kaukę užgaruoja ant OLED struktūros ar/ir ant tiriamojo organinio sluoksnio.

3.2. Hibridinių QD OLED gamybos technologija

Kaip minėta anksčiau, kvantiniai taškai yra pasyvuojami organiniais ligandais, o tai lemia kvantinių taškų tirpumą įvairiuose tirpikliuose. Organinių ligandų uodegėlių ilgis neleidžia kvantinių taškų garinti terminiu būdu. Dėl šios priežasties sluoksniai su kvantiniais taškais gali būti liejami ar spausdinami [62].



13 pav. Hibridinio QD OLED struktūra. Adaptuota pagal [63]

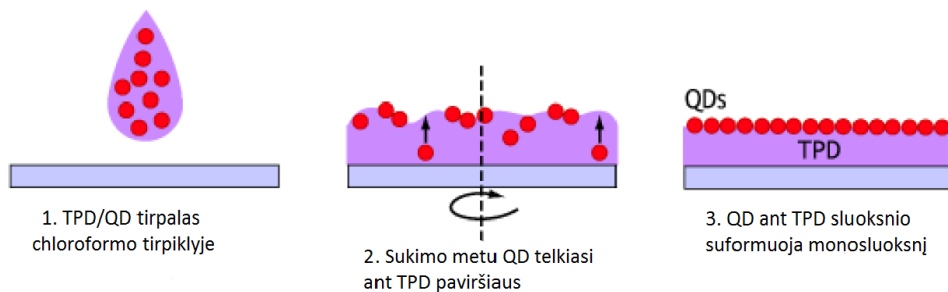
Kaip matyti iš 13 pav. ant laidaus indžio alavo oksido (ITO) sluoksnio garinamas skylių pernašos sluoksnis TPD, paskui garinamas vienas iš emisinių sluoksnių Ir(Fppy)₃, po to dengiamas kvantinių taškų sluoksnis, kuriame vyks dalis elektroliuminescencijos, paskui garinamas elektronų pernašos sluoksnis Alq₃, kuris šioje struktūroje taip pat gali elektroliuminescuoti, ir užgarinamas LiF/Al elektrodas.

Taigi atsiranda keli iššūkiai, susiję su kvantinių taškų sluoksnio įterpimu į organinius sluoksnius:

- organiniai tirpikliai, kuriuose ištirpinti kvantiniai taškai, turi netirpinti prieš tai užgarintų ar užlietų organinių sluoksnių,

- kvantiniai taškai turi sudaryti monosluoksnį, kad vyktų efektyvi elektroliuminescencija,
- kvantiniai taškai, sudarantys monosluoksnį gali būti skirtingų dydžių ir skirtingų koncentracijų, jei norima padaryti baltą QD OLED.

Paprasčiausias kvantinių taškų monosluoksnio gaminimo būdas – sluoksnio liejimas išsukant (*angl.* spin casting). Šiuo būdu gaminamas sluoksnis iš organinės medžiagos ir kvantinių taškų mišinio arba tik iš kvantinių taškų tirpalo liejamas ant padėklo su ITO sluoksniu, kuris netirpsta tirpiklyje (žr. **14 pav.**).



14 pav. Kvantinių taškų monosluoksnio formavimasis naudojant liejimo išsukant metodą. Adaptuota pagal [40]

Tokiu būdu galima gauti sluoksnius su QD, kurie yra pasiskirstę po visą organinio sluoksnio tūrį, arba galima parinkti tokias sąlygas, kuomet nanokristalai sudaro monosluoksnį ant organinės medžiagos sluoksnio. Darbe [40] sukurti didelio ploto kvantinių taškų monosluoksniai naudojant chloroformo ir chlorbenzeno tirpiklių mišinius. Šiuose tirpikliuose gerai tirpsta ir mažos organinės molekulės, todėl kvantinių taškų monosluoksnį užlieti ant mažų organinių molekulių sluoksnio netinka. Aišku galima naudoti polimerines organines medžiagas krūvio pernašai organiniuose šviesos dioduose, tačiau polimerinių medžiagų, tinkamų QD OLED, yra mažai ir dažniausiai tokių hibridinių šviestukų elektroliuminescencija yra silpnesnė.

Kaip pavyzdys liejant sluoksnį iš organinių mažų molekulių ir kvantinių taškų mišinio galėtų būti skylių pernašos medžiagos, N,N'-difetil-N,N'-bis(3-

metilfenil)-(1,10-bifenil)-4,40-diamino (TPD), ir kvantinių taškų (PbSe, CdSe, CdSe/ZnS, CdS/ZnS, Au), ištirpintų chloroforme, chlorbenzene ar šių tirpiklių mišinyje [40]. Šio proceso metu tirpalas, sudarytas iš chloroformo, mažamolekulinės TPD ir kvantinių taškų, užliejamas ant padėklo ir išsukamas. Išsukimo metu tirpiklis chloroformas išgaruoja, o dėl fazių atskyrimo kvantiniai taškai juda link TPD paviršiaus ir ten sudaro monosluoksnį. Kvantinius taškus supa alifatiniai hidrofobiniai organiniai ligandai, o TPD molekulės yra aromatinės, tad atsiranda nesuderinamumas tarp QD ir TPD ir pasireiškia fazių atskyrimas [40]. Parenkant santykinės QD ir TPD koncentracijas, galima gauti atitinkamo storio TPD organinį sluoksnį ir atitinkamo išsidėstymo QD monosluoksnį.

Tačiau šiuo metodu negalima suformuoti monosluoksnio iš skirtingo dydžio tam tikros koncentracijos nanodalelių. Be to, tirpiklių pasirinkimas, kuriuose tirptų tiek organinės medžiagos, tiek QD yra mažai, o tai lemia skurdų organinių medžiagų pasirinkimą efektyviai elektroluminescencijai (*EL*) prietaise pasiekti.

Šiame darbe hibridiniams organiniams šviestukams, kurių struktūra pavaizduota **13 pav.**, naudotas liejimo išsukant būdas tik kvantinių taškų iš tolueno tirpalo monosluoksniui formuoti, kiti organiniai sluoksniai kaip ir įprastų OLED atveju buvo garinami. Pasirinkti $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ kvantiniai taškai tolueno tirpale, nes pastarasis tirpiklis netirpina prieš tai užgarintojo $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ emisinio sluoksnio. Taigi būtina atlikti organinių sluoksnių paviršiaus analizę, kad įsitikintume šiuo atveju tolueno ir $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ cheminiu suderinamumu. Tam tikrų organinių sluoksnių paviršiaus analizė bus aptariama sekančiame skyrelyje.

5. Tyrimo metodai

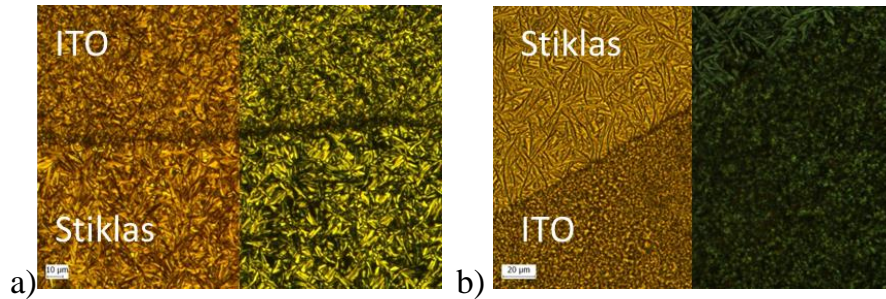
4.1. Organinių sistemų ir hibridinių sistemų su kvantiniais taškais paviršiaus matavimo metodai

Paviršiaus analizės metodai labai naudingi, nes jie padeda suvokti, kaip skirtingi QD OLED ar įprastų OLED sistemų sluoksniai sąveikauja tarpusavyje, kaip skirtingi sluoksniai dera cheminiu ar struktūriniu požiūriu ir t.t. Kai kurių medžiagų terminiu garinimu vakuume pagaminti bandiniai kristalizuojasi net laikyti tamsoje vakuume ar azoto atmosferoje. Artimas idealiam sluoksnio susikristalizavimas (kaip, pavyzdžiui, pentaceno atveju [18]) leistų pasiekti puikią krūvio pernašą, tačiau maži netvarkingai išsidėstę kristalitai, perskirti amorfinės fazės, neleidžia krūviui efektyviai šuoliuoti organiniu sluoksniu, energiniai barjerai, pagavimo lygmenys mažina dreifinį krūvininkų judrį, veikia kitų užgarintųjų sluoksnių struktūriškumą ir kitaip žlugdo viltis pagaminti puikius organinius įtaisus. Keli būdai stebėti sluoksnius mikrodydžių ir nanodydžių skalėje yra optinė, atominės jėgos ir skenuojanti elektroninė mikroskopija.

4.1.1. Optinė mikroskopija

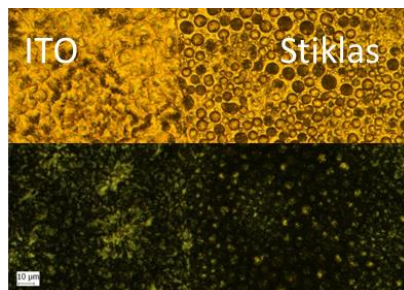
Pavieniams organinių medžiagų sluoksniams ir OLED struktūroms tirti naudotas optinis mikroskopas Olympus VX41TF. Juo vaizdai tiriami padidinti 40, 100 ar 400 kartų. Apšvietus bandinius poliarizuota ar nepoliarizuota šviesa, galima gauti dviejų tipų bandinių vaizdus. Organinių medžiagų kristalitai sluoksnyje gali pakeisti kritusios iš mikroskopo sukryžmintosios poliarizacijos šviesos poliarizaciją – taip gaunamas poliarizuotos šviesos mikroskopo vaizdas. Žemiau vaizduojami mikroskopu gauti skirtingų medžiagų pavienių sluoksnių bei OLED struktūrų vaizdai su komentarais.

(2b) medžiaga [64] (**15 pav.**) tiek ITO, tiek stiklo sritį padengia mažais tolygiais kristalitais. Visas sluoksnis susikristalizavęs sublimacijos metu. Ant ITO kristalitai smulkesni, paviršiaus struktūra tolygesnė.



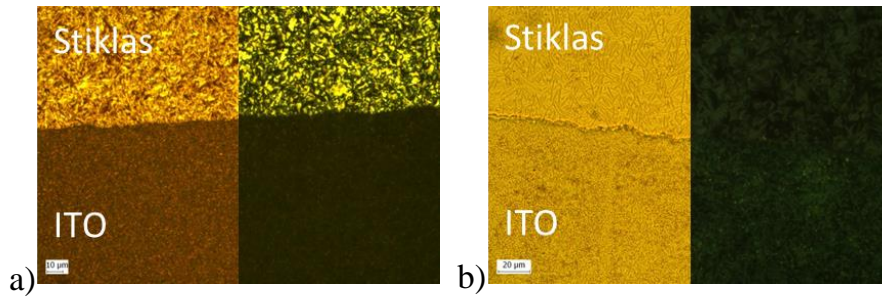
15 pav. (2b) medžiagos sluoksnio kristalizacijos vaizdas, gautas poliarizuotos šviesos optiniu mikroskopu: **a)** sluoksnio storis - 250 nm, **b)** 50 nm

(2d) medžiagos sluoksnis [64] (**16 pav.**) ITO dalį padengęs tolygiau, o stiklo sritis nusėta susidariusių apvalių nedidelio laipsnio kristališkumo lašelių, nes sukryžmintų poliarizatorių vaizdas nėra labai šviesus.



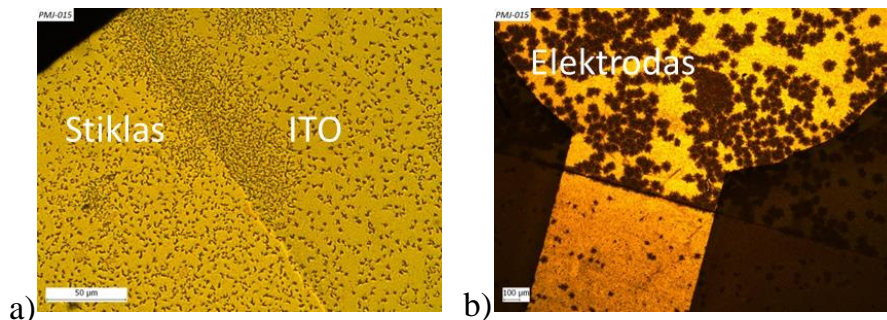
16 pav. (2d) medžiagos sluoksnio kristalizacijos vaizdas, gautas poliarizuotos šviesos optiniu mikroskopu

(2f) medžiagos [64] sluoksnis susidaro skirtingas ant stiklo (viršuje) ir ant ITO (**17 pav.**). Matoma, jog stiklo pusėje ryški kristalizacija, kristalitai chaotiškai išsidėstę. ITO dalyje kristalitai kur kas smulkesni, sluoksnis tolygesnis.



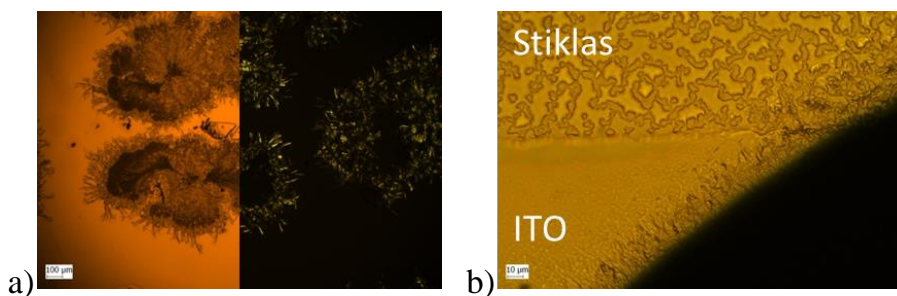
17 pav. (2f) medžiagos sluoksnio kristalizacijos vaizdas, gautas poliarizuotos šviesos optiniu mikroskopu: **a)** sluoksnio storis yra 300 nm, **b)** - 50 nm

(4c) medžiagos [64] sluoksnis (**18 pav.**) susikristalizavęs didelėmis salomis, padidinus vaizdą 400 kartų matomi maži netolygiai pasiskirstę kristalitai. Ant ITO kristalitų tankis mažesnis. Po aliuminio elektrodo kristalitai stambūs, kristalizacija suintensyvėjusi dėl elektrinių matavimų metu patirto terminio ir atmosferinio poveikio.



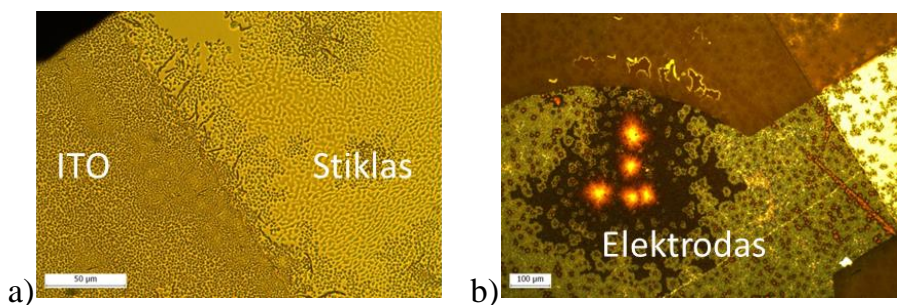
18 pav. (4c) medžiagos vieno sluoksnio kristalizacijos vaizdas, žvelgiant poliarizuotos šviesos optiniu mikroskopu: **a)** elektrodo-stiklo-ITO riba, **b)** elektrodas

(4f) medžiagos [64] sluoksnis padengtas didelėmis atskiromis kristalinėmis sritimis. Sluoksnis ant ITO pasidengęs smulkiomis salelėmis, ant stiklo – dešimčių mikrometrų eilės susijungusiomis lydalo zonomis (žr. **19 pav.**).



19 pav. (4f) medžiagos sluoksnio kristalizacijos vaizdas, gautas poliarizuotos šviesos optiniu mikroskopu: **a)** sluoksnis ant ITO, **b)** elektrodo-stiklo-ITO riba

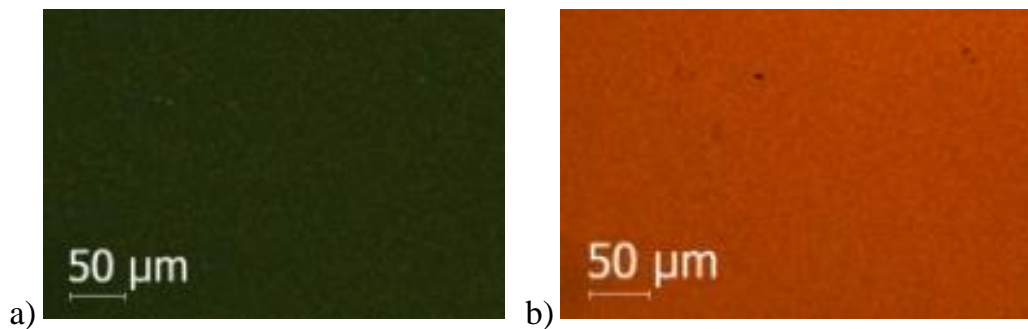
(5f) medžiagos [64] bandiniai (**20 pav.**) taip pat susikristalizavę didelio ploto sritimis, stiklo paviršius padengtas nedidelėmis susijungusiomis salelėmis, ITO pusė pasidengusi apvaliomis $\sim 1 \mu\text{m}$ dydžio sritimis. Ant bandinio užgarintus Al elektrodus apšvietus viršutine šviesa matome, jog elektrodo danga „atkartoja“ organinės medžiagos paviršiaus netobulumus, kristalizacija taip pat ryški. 5 oranžiniai taškai atsirado po elektrinių matavimų įvykus elektriniam sluoksnio pramušimui – pramušimai vyksta lokaliai, tikėtina, ploniausiuose sluoksnio taškuose, kur elektrinio lauko stiprio vertė smarkiai išauga.



20 pav. (5f) medžiagos sluoksnio kristalizacijos vaizdas, gautas poliarizuotos šviesos optiniu mikroskopu: **a)** elektrodo-stiklo-ITO riba, **b)** elektrodas po elektrinio pramušimo

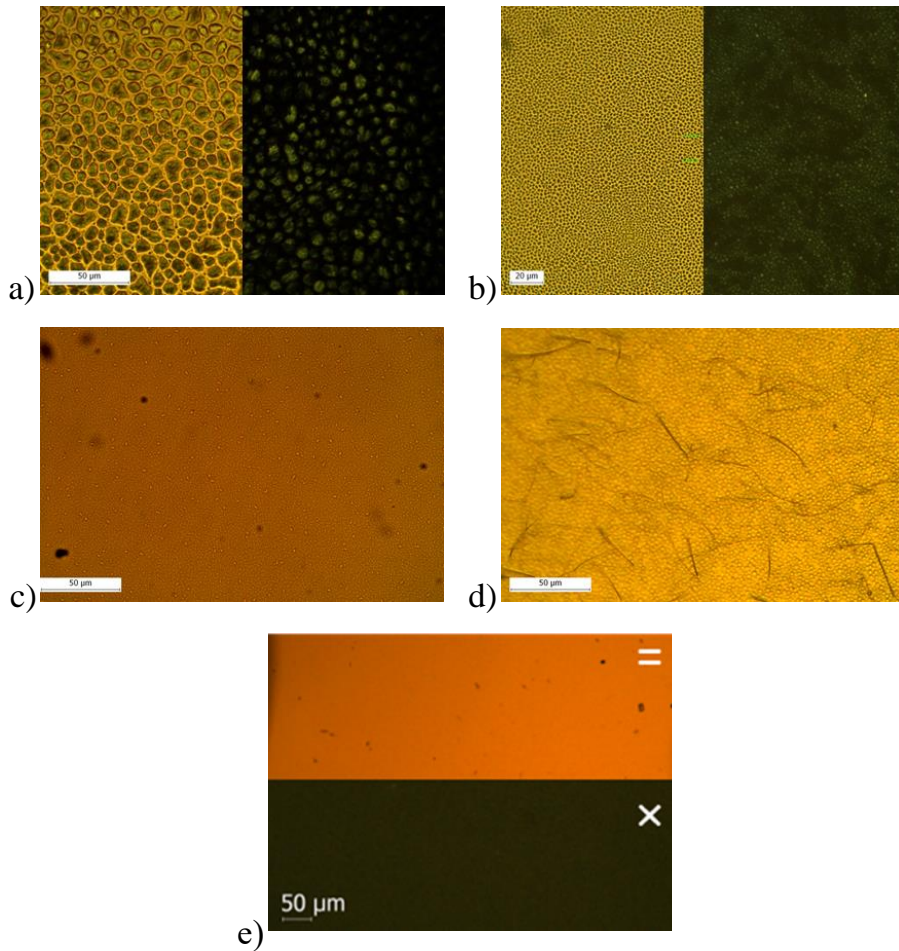
OLED struktūros su **(3b)** medžiaga [64] 100 kartų padidintas vaizdas matyti **21 pav.** Kairėje esantis poliarizuotos optinės mikroskopijos atvaizdas įrodo, kad **(3b)** medžiagos kristalitai leidžia atsirasti palankioms sąlygoms kitų sluoksnių (įskaitant ir Al sluoksnį) kristališkumui vystytis. Šis OLED prietaisas

veikė neefektyviai ir jo EL neregistruota, nes Al elektrodas dėl pakitusių savybių neveikė kaip veidrodis ir didelė dalis OLED spinduliuotės nepateko į išorę.



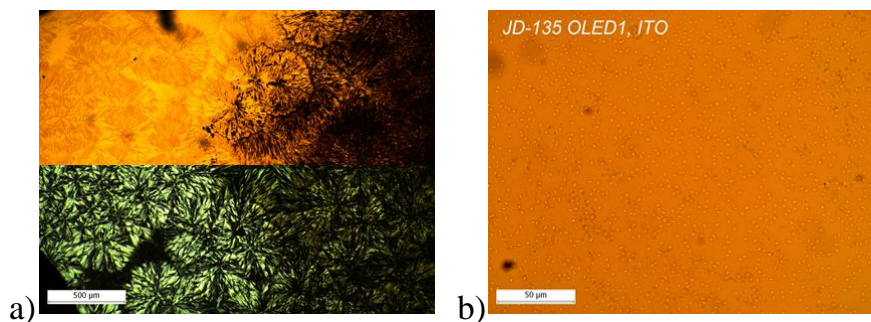
21 pav. OLED struktūros su **(3b)** medžiaga kristalizacijos vaizdas, gautas poliarizuotos šviesos optiniu mikroskopu: **a)** sukryžmintos poliarizacijos apšvietimas, **b)** – bandinys apšviestas nepoliarizuota šviesa

(19) [65] medžiagos ~700 nm sluoksnis (**22 pav.**) padengtas apie 10 μm dydžio salelėmis, pasireiškia kristališkumas. Plonas ~12 nm storio bandinys pasidengęs ~ 1 μm dydžio lašukais, matyti netvarkingai pasiskirsčiusios susikristalizavusios ir amorfinės sritys. Daugiasluoksnės su **(19)** medžiaga OLED struktūros visas paviršius nusėtas dėmelėmis, tačiau mažiau ryškiomis nei pavienis sluoksnis, kristalitų sukryžiusius poliarizatorius nebuvo matyti. Pažymėtina, jog **(19)** medžiagos, kurios ES storis buvo 12nm, OLED prasimušinėjo visu elektrodo paviršiumi nuo mažų įtampų, elektroluminescencija neužfiksuota. Ketvirtajame paveiksle matomi vieno sluoksnio garavimo procese susiformavę „siūlai“ galėjo užtrumpinti visą struktūrą iki aliuminio elektrodo ir lemti šviestuko nefunkcionavimą. Todėl pasirinkta garinti 50 nm **(19)** medžiagos ES OLED prietaisuose, kurių paviršius buvo amorfinis ir jie veikė be jokių trukdžių (**22 pav. e**). Galima daryti išvadą, jog papildomi sluoksniai stabdo kristalizacijos procesus, „suriša“ molekules amorfiniame būvyje.



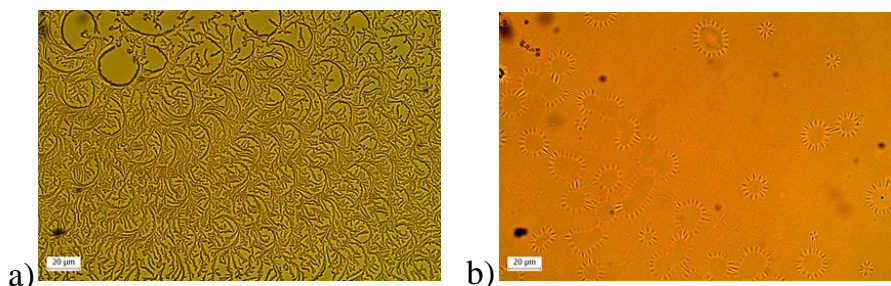
22 pav. (19) medžiagos sluoksnių kristalizacijos vaizdai, žvelgiant poliarizuotos šviesos optiniu mikroskopu: **a)** – 700 nm, **b)** – 12 nm storio bandinys, **c)** – OLED, kai ES storis 12 nm, **d)** – „siūlų“ vaizdas, **e)** – OLED, kai ES storis 50 nm

(28) medžiagos [65] sluoksnis (**23 pav.**) smarkiai susikristalizavęs sferulitais, tačiau OLED paviršius nepažeistas, matomos tik kelių μm diametro salelės.



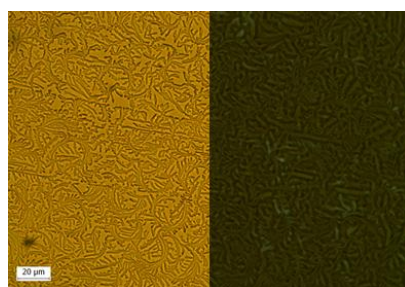
1 pav. (28) medžiagos sluoksnių kristalizacijos vaizdai, žvelgiant poliarizuotos šviesos optiniu mikroskopu: **a)** - vieno sluoksnio, **b)** - OLED struktūros

(36) medžiagos [65] pavienis sluoksnis (**24 pav.**) dailiai susikristalizavęs, tačiau OLED struktūroje panašių raštų nematyti, tik išryškėję neaiškios nekristalinės prigimties defektai lyg sutraukę aplinkinę medžiagą, palikę raukšleles.



24 pav. (36) medžiagos sluoksnių kristalizacijos vaizdas, žvelgiant poliarizuotos šviesos optiniu mikroskopu: **a)** - vieno sluoksnio, **b)** - OLED struktūros

Kaip skylių transportinė medžiaga naudojama TPD taip pat linkusi kristalizuotis (**2 pav.**), tačiau OLED struktūrose šis reiškinys apriamęs.



2 pav. TPD medžiagos vieno sluoksnio kristalizacijos vaizdas

Apibendrinus galima pasakyti, kad dauguma sluoksnių kristalizuojasi, kas yra nepalanku šviestuko kokybei, tačiau papildomi sluoksniai stabdo molekulių agregaciją. Taip pat pavyzdžiais įrodyta, kad garinamos medžiagos sąveika su stiklo ir ITO paviršiais skirtinga – skirtingas susidariusio paviršiaus grublėtumas, grūdėtumas, kristalitų dydis. Ant ITO sluoksnio morfologinės

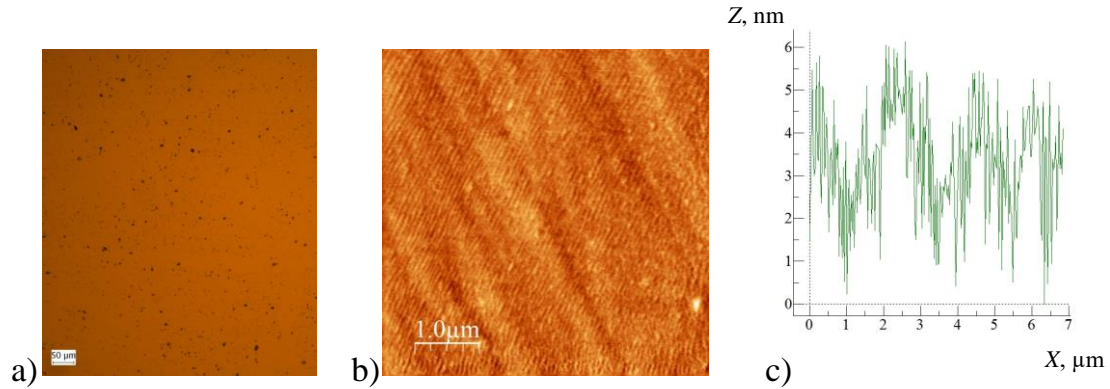
dalys smulkesnės, paviršius mažiau netolygus, tikėtina, dėl organinių medžiagų polinkio atkartoti padėklo struktūrą ir tvarkingesnės nei stiklo polikristalinės ITO dangos ypatumų. Verta paminėti ir tai, kad optinio mikroskopo skyra apriboja galimybę tirti kv. taškų monosluoksnius.

4.1.2. AFM mikroskopija

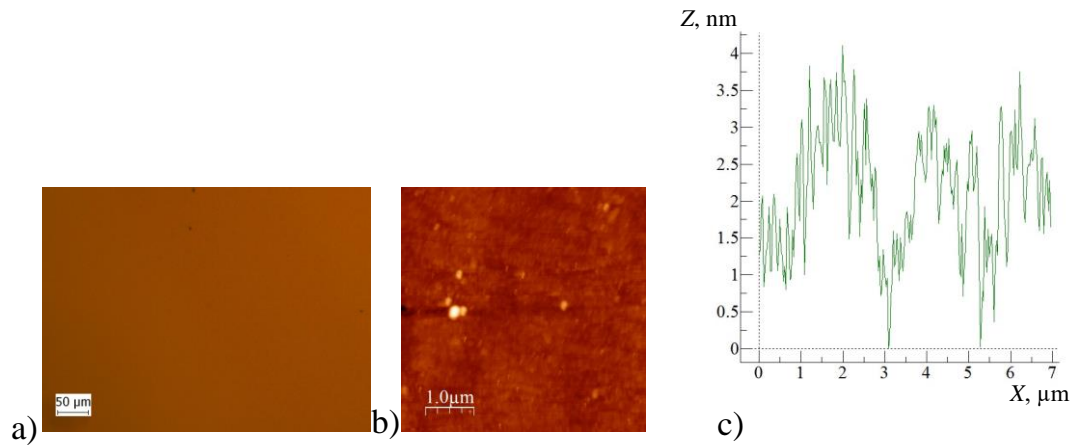
Taip pat pavieniams sluoksniams tirti naudojama atominės jėgos mikroskopija (*angl.* atomic force microscopy- AFM). Šiuo būdu sluoksniai stebimi naudojant Si ar Si₃N₄ adatėlę, kurios galiuko spindulys siekia 10nm-20nm. Priklausomai nuo adatėlės tipo ir AFM darbo režimo galima matuoti mechaninį kontaktą, elektrostazines, magnetines jėgas, cheminius ryšius [66]. Statiniame režime mikroskopo adatėlė liečiasi su matuojamo sluoksnio paviršiumi ir todėl pakrypsta. Šiuos adatėlės nukrypimus matuoja lazerio spindulys, sufokusuotas į adatėlės galvutę. Arti paviršiaus sąveika tarp adatėlės galvutės ir sluoksnio tampa labai stipri, tad toks paviršiaus skenavimas tampa gana triukšmingas, su dideliais poslinkiais, tad, siekiant išvengti parazitinių reiškinių, adatėlės standumas turi būti mažas. Dinaminiame režime adatėlė virpa dažniu, artimu jos rezonansiniam dažniui. Kuomet adatėlė sąveikauja su sluoksnio paviršiumi, jos virpesių amplitudė ir dažnis kinta, o šiuos pokyčius fiksuoja lazerio spindulys kaip ir statiniame režime. Dinaminiame režime adatėlės galvutė gali virpėti gana arti matuojamo sluoksnio paviršiaus, tačiau reikia vengti mechaninio kontakto su paviršiumi [66]. Labai svarbu žinoti, kas lemia vertikaliają skyrą dinaminiame režime. Taigi vertikaloji skyra, kai esama labai arti sluoksnio, priklauso nuo adatos virpesių amplitudės ir dažnio. Tuo tarpu horizontalioji skyra priklauso nuo adatos galiuko skersmens ir santykio tarp adatos galiuko skersmens su adatos ilgiu. Horizontalioji skyra naudojant Si adatėles siekia 10nm-20nm, tuo tarpu, norint tirti QD OLED prietaise esančių QD sluoksnį, pačių kv. taškų dydis yra 4nm-12nm. Tad iškyla klausimas, kaip AFM vaizdavimą panaudoti QD monosluoksnių vaizdavimui. Šiuo atveju buvo naudojamas mikroskopas Nanonix Multiwiev 1000, kurio tikslumo nepakako QD monosluoksnių vaizdams gauti.

Tačiau AFM išlieka patraukli paviršiaus analizės priemonė dėl jos paprastumo ir dėl to, jog bandinių paruošimui jokie specialūs reikalavimai netaikomi. Taigi naudojant AFM lengva sekti kiekvieną OLED sluoksnio paviršiaus vaizdą ir atlikti jo analizę.

Kaip AFM taikymo pavyzdys galėtų būti darbe [63] pateikti užgarintojo Ir(Fppy)₃ sluoksnio ant ITO padėklo vaizdai prieš paveikiant jį tirpikliu toluenu (**26 pav.**) ir paveikus sluoksnį tirpikliu toluenu (**27 pav.**).



26 pav. Ir(Fppy)₃ sluoksnio vaizdai: **a)** optinio mikroskopo vaizdas, **b)** AFM mikroskopo vaizdas, **c)** AFM vaizdo profilis



27 pav. Ir(Fppy)₃ sluoksnio, kai ant jo buvo užlietas toluenas, vaizdai: **a)** optinio mikroskopo vaizdas, **b)** AFM mikroskopo vaizdas, **c)** AFM vaizdo profilis

Taigi, kaip matyti iš paveikslų toluenas netirpina užgarintojo Ir(Fppy)₃ sluoksnio. Be to, sluoksnio grublėtumas, įvertinus AFM nuotraukas ir profilio vaizdus, išlieka panašus – 2nm-4nm. Šis tyrimas atliktas norint įsitikinti, kad, gaminant hibridinius QD OLED darinius, liejamas iš tolueno tirpalo QD sluoksnis netirpina prieš tai užgarintojo Ir(Fppy)₃ sluoksnio.

4.1.3. Elektroninė mikroskopija

Elektroninė mikroskopija turi keletą rūšių: tai - transmisinė elektronų mikroskopija (TEM – *angl.* Transmission Electron Microscopy) ir skenuojanti elektronų mikroskopija (SEM – *angl.* Scanning Electron Microscopy).

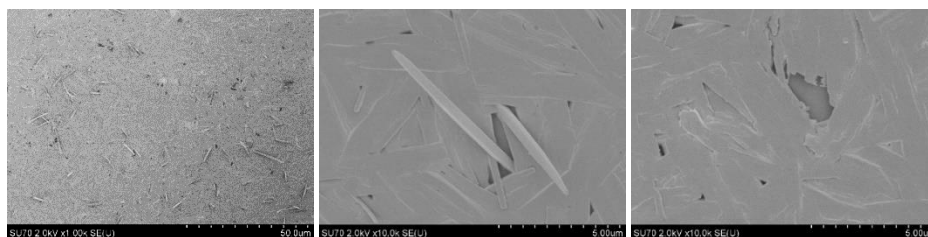
TEM veikimo principas yra lygiai toks pat kaip optinės mikroskopijos atveju, tik vietoje šviesos šaltinio naudojamas elektronų spindulys, kuris praleidžiamas per bandinį ir fluorescuojančiame ekrane matomas padidintas bandinio vaizdas [67]. Dėl to, kad elektronų spindulio bangos ilgis yra 2-15pm, TEM vaizdų skyra siekia angstromus. Kadangi elektronų spindulio bangos ilgis labai mažas, tai tiriamų sluoksnių storis turi būti mažesnis nei 1µm. Taip pat bandiniai turi būti paruošti ant tam tikrų padėklų, kurie būtų laidūs bei reikia užtikrinti vakuumą tarp bandinio ir į jį taikančio elektronų spindulio. Dėl keliamų reikalavimų padėklui, naudojant TEM negalima nagrinėti hibridinių struktūrų, sudarytų iš QD monosluoksnių ir organinių sluoksnių ar organinių sluoksnių, nes organiniai sluoksniai yra dielektriniai.

SEM atveju įgreitintų elektronų spindulys sufokusuojamas į 1-5 nm skersmens tašką, kuris skenuoja bandinio paviršių [67]. Įgreitintų elektronų spindulys taiko į bandinį ir išsklaidomas bandinio tūryje, elektronų spindulio patekimo gylis nuo bandinio paviršiaus siekia nuo <100 nm iki 5 µm. Pirminiai įgreitinti elektronai bandinio paviršiuje išmuša antrinius elektronus, kurie detektuojami ir taip kuriamas bandinio paviršiaus vaizdas. SEM skyra priklauso nuo pirminio elektronų spindulio dydžio. Šį dydį lemia magnetinė elektrooptinė sistema, taigi SEM skyra gali būti nuo <1nm iki 20nm, t.y. eile mažesnė nei TEM skyra. Su SEM galima gauti informaciją apie visą bandinio tūrinį vaizdą, nes ši mikroskopija pagrįsta elektronų spindulio sąveika su sluoksniu. SEM kaip ir TEM reikalauja aukšto vakuumo, kad būtų išvengta elektronų spindulio sklaidos nuo oro molekulių. Dielektriniams paviršiams SEM sunku panaudoti, nes šie paviršiai greitai įsielektrina naudojant elektronų spindulį, o tai blogina elektronų spindulio fokusavimo procesą (statinis krūvis sklaido magnetiniais lęšiais fokusuotą elektronų spindulį) ir lemia nekokybišką paveikslo kontrastą.

Tokiu atveju SEM kampinė skyra drastiškai sumažėja iki 1 μm . Taigi matuojant hibridines kvantinių taškų ir organinių sluoksnių sistemas reikia tokio SEM mikroskopo, kuriame elektronų spindulys gana greitai zonduotų bandinį ir gana greitai būtų fokusuojamas, t.y. taip greitai, kad bandinys nespėtų įsielektrinti. Kitu atveju, mažos skyros problemas galima spręsti uždulkinant ploną kelių nm storio Au ar Cr sluoksnį ir tiriamąjį dielektrinį paviršių pavertus laidžiu. Būtent šiuo sprendimo metodu mes pasinaudojome ir VU Chemijos fakultete esančiu SEM mikroskopu su doktoranto Dano Sakalausko pagalba tyrėme organinius sluoksnius. Hibridinių sluoksnių ištirti nepavyko, nes kvantinių taškų skersmuo (8 nm) palyginamas su Au ar Cr dangų storiumi ir gaunami dideli iškraipymai.

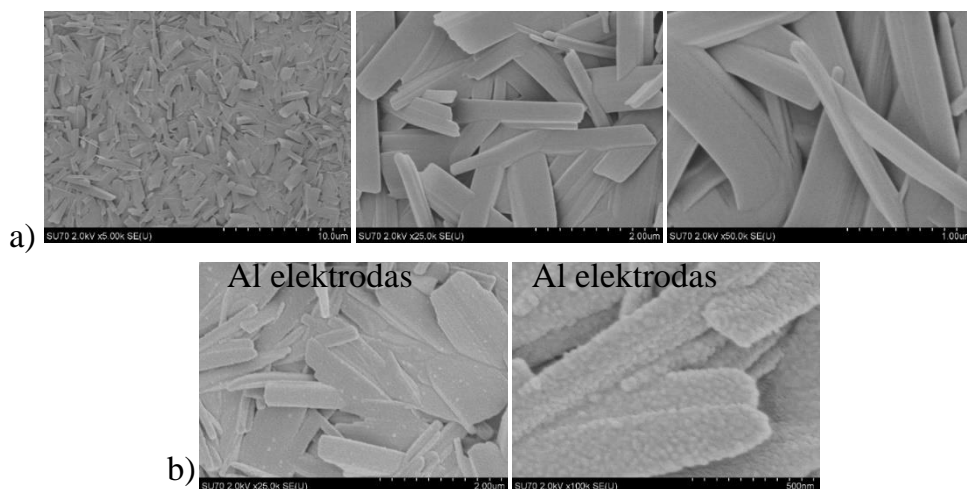
Taigi metalizavus organinius sluoksnius SEM mikroskopo skyra pagerėjo ir tapo keliasdešimt nm. SEM buvo ištirti skirtingų bandinių molekulių sluoksnių sudarymo sublimacijos metu ypatumai. Pastebėta, jog chinolino darinių termiškai garinto sluoksnio paviršius labai nelygus, sublimuodamos molekulės sukuria mikrometrų eilės dydžio netvarkingas struktūras, kurių egzistavimas gali bloginti krūvio pernašos kokybę. Naftiridino darinių sluoksniai tolygesni, tačiau nusėti salelių.

(2b) medžiagos [64] SEM vaizduose (**28 pav.**) matyti 5 μm ir ilgesni smaigai, pasiskirstę po visą sluoksnį, taip pat yra gilių įdubų, sluoksnis sueižėjęs.



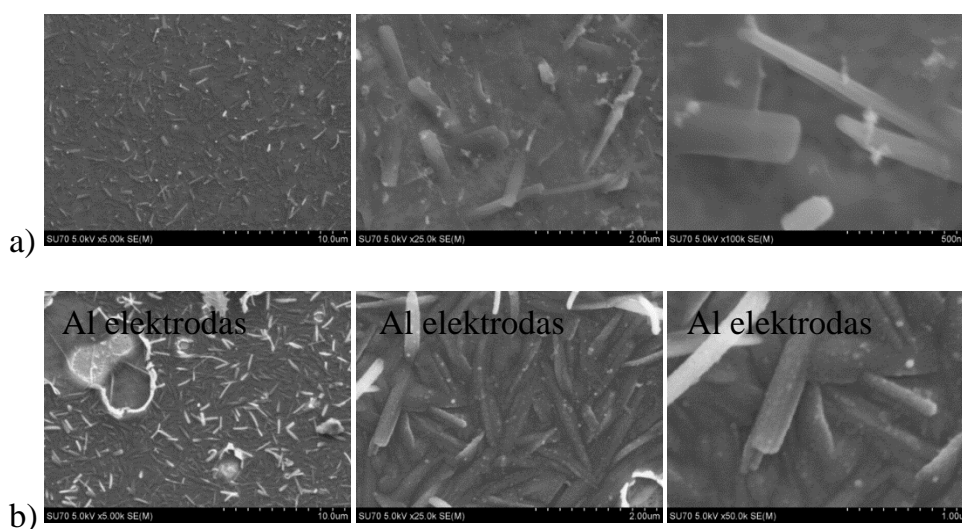
28 pav. (2b) medžiagos 500 nm storio sluoksnio paviršiaus SEM vaizdai.

Žemiau pateiktas medžiagos **(2f)** [64] makroskopinis 360 nm storio (iš CELIV matavimo) sluoksnio struktūros SEM vaizdas, susiformavę kelių šimtų nanometrų storio lakštai, smaigai (**29 pav. a**). Al elektrodas užgaravęs mažomis keliasdešimties nanometrų eilės dydžio salelėmis (**29 pav. b**).



29 pav. (2f) medžiagos 360 nm storio sluoksnio paviršiaus SEM vaizdai: **a)** ant ITO paviršiaus, **b)** Al elektrodas

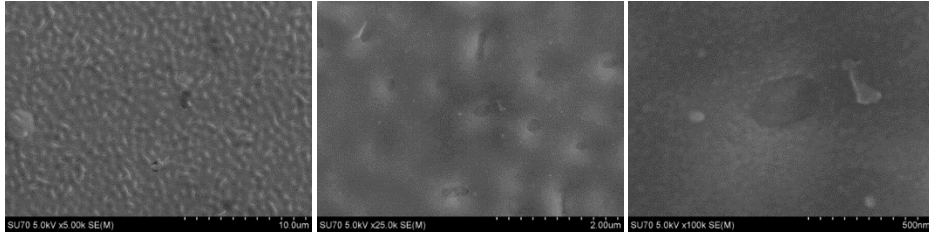
Taip pat SEM mikroskopu ištirtas ir plonesnis 80 nm storio bandinys - netvarkinga struktūra ryški kaip ir 360 nm atveju, tačiau plokštelės ne tokios tankios (**30 pav. a**). Vaizdai ant elektrodo (**30 pav. b**) rodo, jog yra sluoksnio pažeidimų, tikėtina, nuo terminio poveikio garinant Al. Al nusėdęs mažomis dalelėmis.



30 pav. (2f) medžiagos 80 nm storio sluoksnio paviršiaus SEM vaizdai: **a)** ant ITO paviršiaus, **b)** Al elektrodas

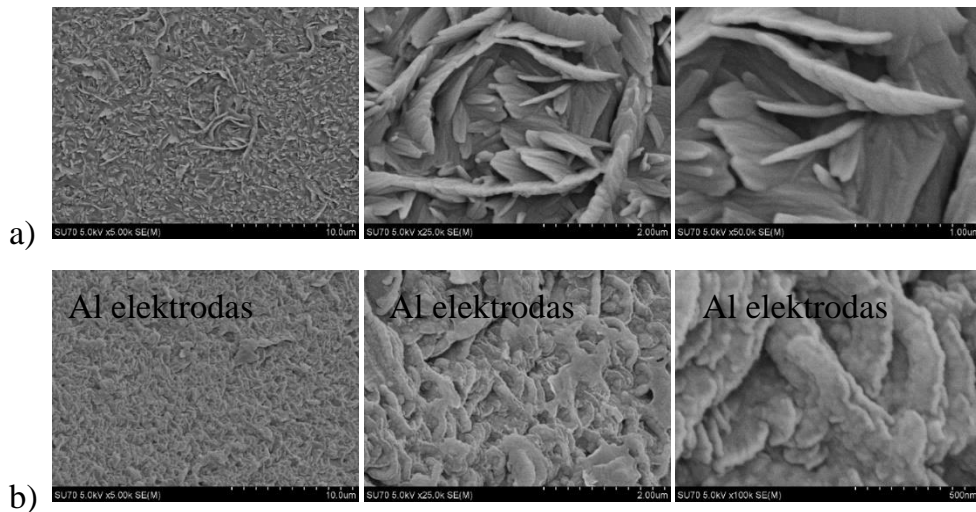
(**3d**) medžiagos [64] sluoksnis nusėtas kelių šimtų nm diametro duobelėmis (**31 pav.**). Sluoksnis veikia kaip optinis kristalas – keičiant sluoksnio

kampą į šviesos šaltinį atspindima vis kitos spalvos šviesa. Galima teigti, kad sluoksnis palyginti su kitomis medžiagomis yra lygus, nėra lakštinės struktūros ar aštrių aukštų atsikišimų.



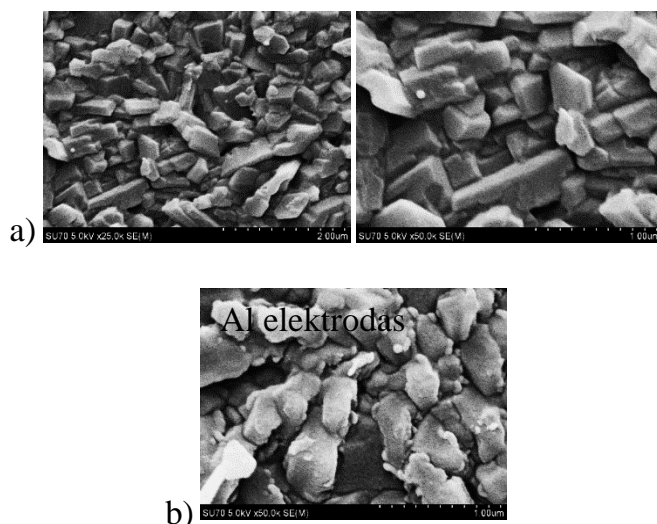
31 pav. (3d) medžiagos 250 nm storio sluoksnio paviršiaus SEM vaizdai

(5b) medžiagos [64] 370 nm storio sluoksnis taip pat turi mikroskopinę paviršinę netvarkią struktūrą (**31 pav.**). Smailėse ir susiaurėjimuose gali kauptis statinis krūvis, gali kilti kontakto problemų dėl tarpų tarp atskirų sričių ir iškilimų (**31 pav. a**). Al elektrodas padengia nelygumus, paviršius tolygesnis (**31 pav. b**).



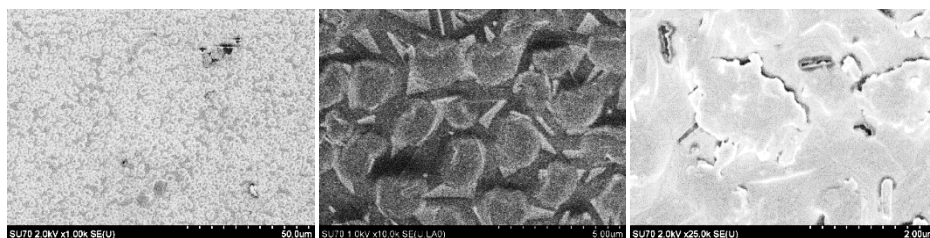
31 pav. (5b) medžiagos 370 nm storio sluoksnio paviršiaus SEM vaizdai: **a)** ant ITO paviršiaus, **b)** Al elektrodas

(5d) medžiagos [64] sublimavimo metu sudaryta mikroskopinė paviršiaus struktūra primena kristalus (**32 pav. a**). Matoma, jog termiškai užgarinus aliuminio elektrodą smailūs kampai suapvalėja, susidaro mažų aliuminio rutuliukų (**32 pav. b**).



32 pav. (5d) medžiagos 400 nm storio sluoksnio paviršiaus SEM vaizdai: a) ant ITO paviršiaus, b) Al elektrodas

(19) [65] medžiagos, termiškai vakuume užgarintos ant ITO, sluoksnio paviršiaus SEM vaizdai matomi **33 pav.** Tikėtasi iširti santykinai didelių molekulių tarpusavio orientavimosi lemtas sluoksnio sudarymo savybes. Matomos tolygiai pasiskirsčiusios apie 2 μm diametro salelės per visą bandinio paviršių.



33 pav. (19) medžiagos sluoksnio paviršiaus SEM vaizdai

4.2. HOMO ir LUMO energijų įverčiai emisiniams organiniams sluoksniams

Norint optimizuoti OLED prietaisų veikimą, būtina suderinti kiekvieno funkcinio OLED sluoksnio HOMO ir LUMO lygmenis. ITO Fermi lygmens, Al Fermi lygmens, STS iš TPD medžiagos, SBS iš TmPyPB medžiagos, ETS iš Alq₃ medžiagos HOMO ir LUMO lygmenų bei ES iš CdS_xSe_{1-x}/ZnS kv. taškų ir LiF valentinės ir laidumo juostų vertės žinomos iš literatūros ir pateiktos **2 lentelėje** [68; 69; 70; 71]. Visos medžiagos pirktos iš Sigma Aldrich.

2 lentelė. OLED funkcinų sluoksnių ir elektrodų energijų įverčiai

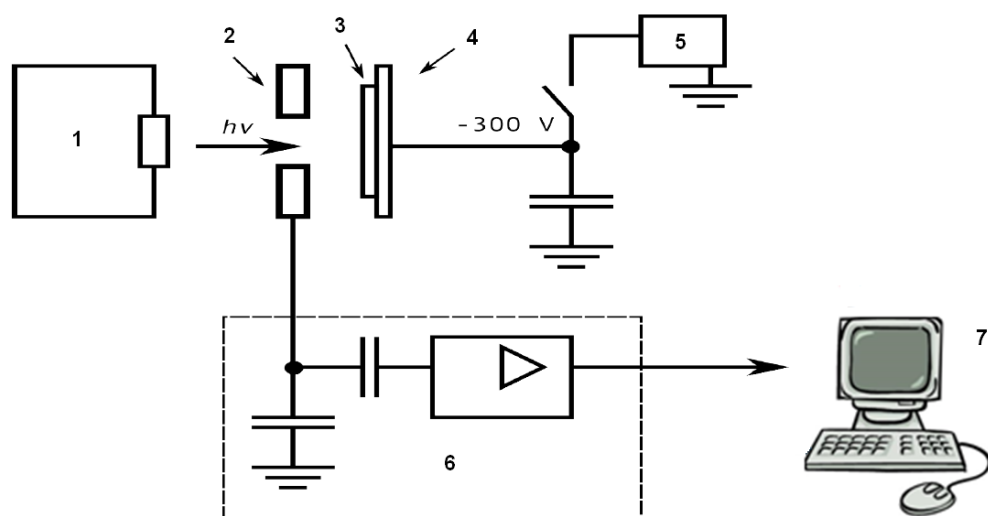
Medžiagos kodas	HOMO (ϵ_v), eV	LUMO (ϵ_c), eV	ϵ_F , eV
ITO	-	-	-4,7
LiF	-14	-1	-
Al	-	-	-4,3
TPD	-5,4	-2,1	-
TmPyPB	-6,7	-2,7	-
Alq ₃	-5,8	-3,1	-
CdS _x Se _{1-x} /ZnS kv. taškai	-6,7±0,1	-4,7±0,1	-
Ir(Fppy) ₃	-5,5	-3,3±0,5	-

Tuo tarpu emisinių organinių sluoksnių HOMO ir LUMO lygmenų energijų vertės nežinomos. Jos buvo įvertintos atliekant jonizacinio potencialo ir sugerties spektrų matavimus, kurie aprašomi **4.2.1.** ir **4.2.2.** poskyriuose.

4.2.1. Jonizacinio potencialo matavimas

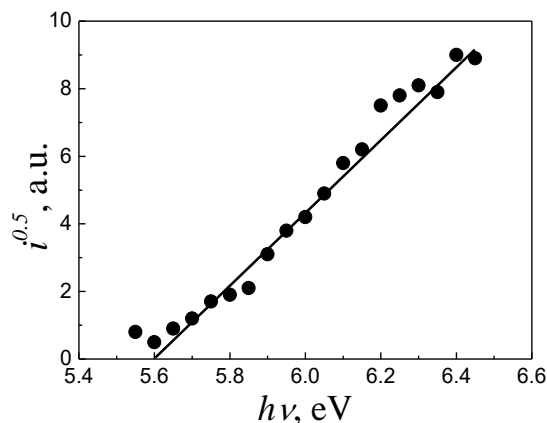
Charakterizuojant organines emisines medžiagas labai svarbi yra vidutinė sluoksnį sudarančių molekulių HOMO energijos vertė. Atsižvelgiant į Koopman teoriją [72], ji gaunama matuojant organinio sluoksnio jonizacinį potencialą, kuris parodo, kokios energijos reikia, jei norime organinės medžiagos elektroną

perkelti į begalybę. Jonizacijos potencialo matavimams buvo naudojamas elektronų fotoemisijos ore metodas [73]. Šio metodo principinė schema pavaizduota **34 pav.** Ji susideda iš deuterio lempos su monochromatoriumi (1), kurios šviesa apšviečia bandinį (3) iš vienos pusės. Iš kitos pusės prie bandinio pagrindo elektrodo (4) prijungiama -300 V įtampa. Signalinis elektrodas (2) prijungiamas prie elektrometro BK2-16 (6). Kai bandinys apšviečiamas, juo pradeda tekėti fotosrovė i , kurios dydis priklauso nuo krintančių fotonų energijos $h\nu$. Gauti duomenys apdorojami personaliniu kompiuteriu (7).



34 pav. Jonizacinio potencialo principinė matavimo schema

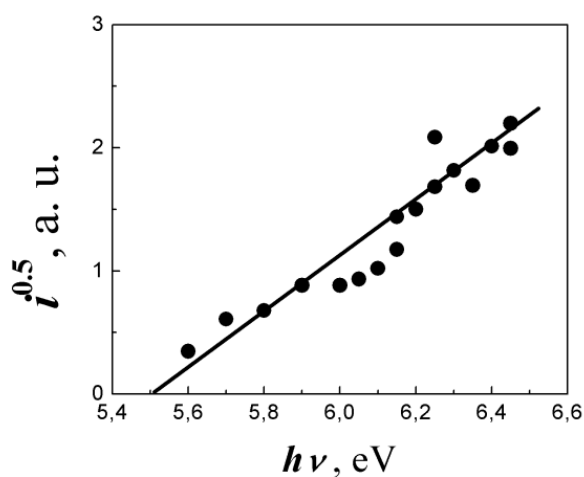
Matuoti visų naujai susintetintų organinių medžiagų fotoemisijos spektrai. Kaip pavyzdys pateikiamas medžiagos (**5b**) fotoemisijos spektras (**35 pav.**).



35 pav. (5b) medžiagos fotoemisijos spektras

Grafiškai atvaizdavus $i^{0,5} = f(h\nu)$ priklausomybę ir aproksimavus jos tiesinę dalį tiese, galime gauti HOMO lygmens (jonizacinio potencialo) vertę. Ji nustatoma iš tiesės susikirtimo taško su abscisių ašimi. Vertės tikslumas siekia 0,1 eV. Taigi duotuoju atveju **(5b)** medžiagai HOMO energijos vertė yra -5,6 eV.

Dėl rastų nesutapimų literatūroje [74, 75] buvo matuotas ir žinomos emisinės medžiagos $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ HOMO lygmuo **(36 pav.)**. Matome, kad šios medžiagos HOMO lygmens vertė siekia -5,5 eV.

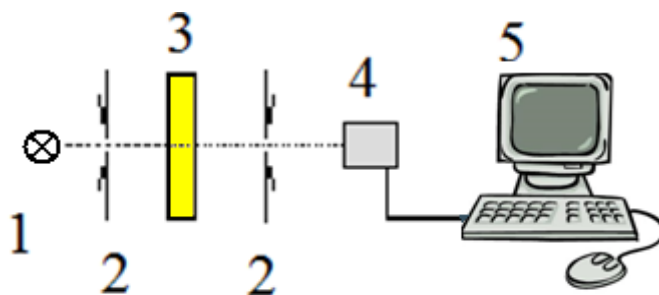


36 pav. $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ medžiagos fotoemisijos spektras. Adaptuota pagal [63]

Visų tirtų organinių medžiagų HOMO lygmenų vertės bus pateiktos kito skyrelio **41** ir **42** paveikslėliuose.

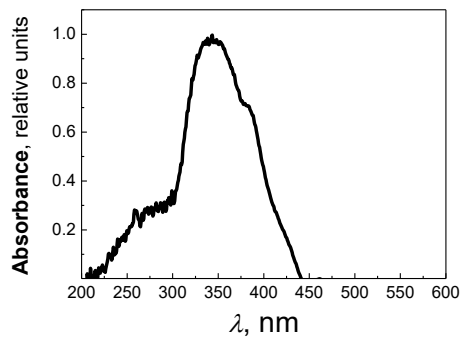
4.2.2. Sugerties spektroskopija

Kaip minėta, charakterizuojant organines medžiagas labai svarbios yra HOMO ir LUMO energijų vertės, kad būtų parinktas optimalus OLED ir/ar QD OLED dizainas energijų inžinerijos prasme. Išmatavus organinių medžiagų optinės sugerties spektrus, galima, taikant Tauco atvaizdavimą [76], gauti amorfinių sluoksnių sugerties draustinį energijų tarpą E_{g_opt} . Užgarintųjų organinių medžiagų amorfinių sluoksnių sugerties spektras registruojamas Avantes AvaSpec-2048 fotospektrometru (principlinė schema vaizduojama **37 pav.**).

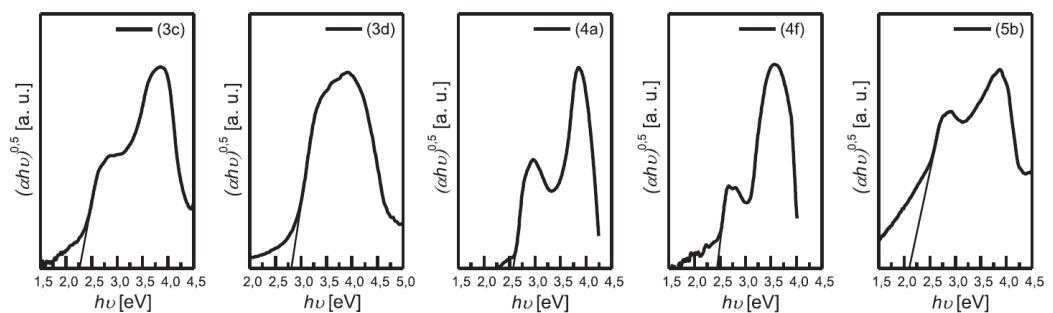


37 pav. Sugerties, fotoluminescencijos ir elektroluminescencijos matavimo prietaiso principinė schema

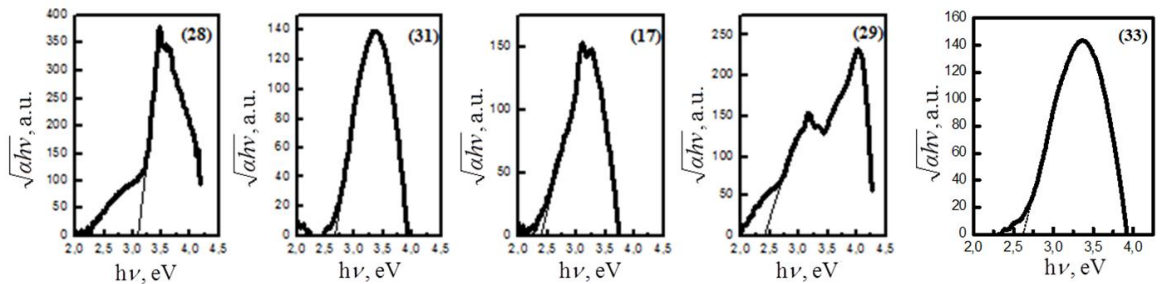
Šviesos šaltinis šioje įrangoje - deuterio, deuterio-gyvsidabrio arba gyvsidabrio garų lempa (1), kurios spektro šviesa, sukonzentruota lęšiu (2), krinta į bandinį (3), kur dalis šviesos absorbuojama, o perėjęs spindulys registruojamas jutikliu (4). Duomenys perduodami į kompiuterį (5), kuriame jie analizuojami. Buvo ištirta visų emisinių sluoksnių optinė sugertis. Pakartotinai vertinta ir $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ emisinio sluoksnio sugertis dėl minėtųjų nesutapimų literatūroje (sugerties spektras pateiktas **38 pav.**). Sugertis išmatuota atsižvelgiant į padėklo sugertį ir ją eliminavus. Pagal Tauco atvaizdavimą E_{g_opt} įvertinamas iš $\sqrt{\alpha h\nu}(h\nu)$ grafiko. Keli sugerties spektrų pavyzdžiai Tauco atvaizdavime pateikti **39 pav.** ir **40 pav.**



38 pav. Emisinės medžiagos Ir(Fppy)₃ sugerties spektras [63]



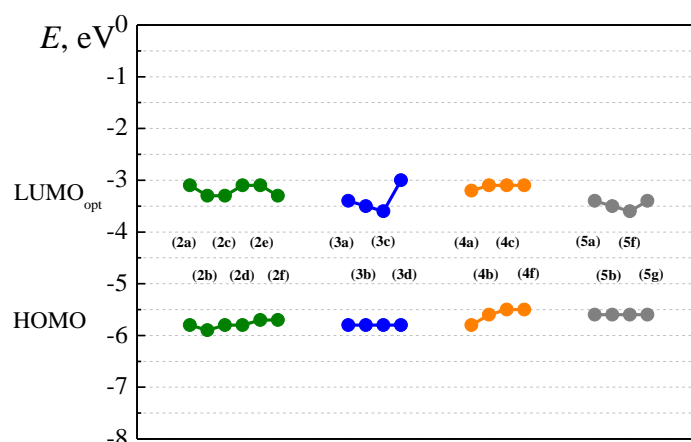
39 pav. Emisinių medžiagų (3c), (3d), (4a), (4f) ir (5b) sugerties spektrai Tauc'o atvaizdavime [64]



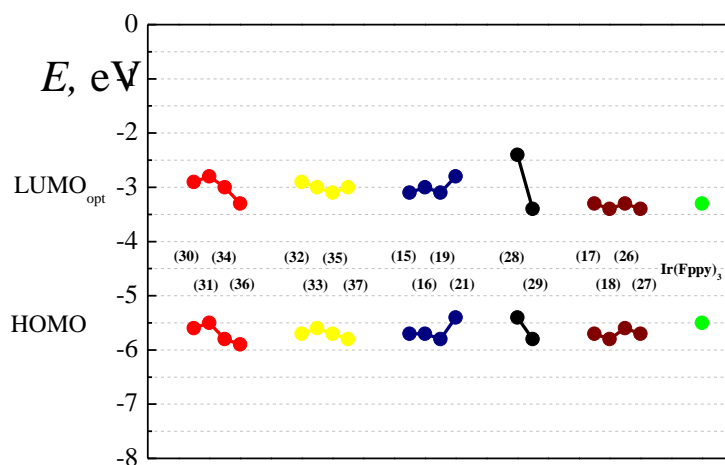
40 pav. Emisinių medžiagų (28), (31), (17), (29) ir (33) sugerties spektrai Tauc'o atvaizdavime. Adaptuota pagal [65]

Taigi atėmus iš HOMO vidutinės vertės sluoksniams E_{g_opt} sluoksnio vertę, galima įvertinti nerelaksavusio elektroninio poliarono LUMO_{opt} vidutinę vertę organinių medžiagų sluoksniams, kuri gali skirtis nuo tikrosios LUMO vidutinės vertės sluoksniams per 0,5 eV [77]. Visų organinių emisinio sluoksnio

medžiagų HOMO ir LUMO_{opt} vertės atžvilgiu vakuumo lygmens (0 eV) pateiktos **41 pav.** ir **42 pav.**



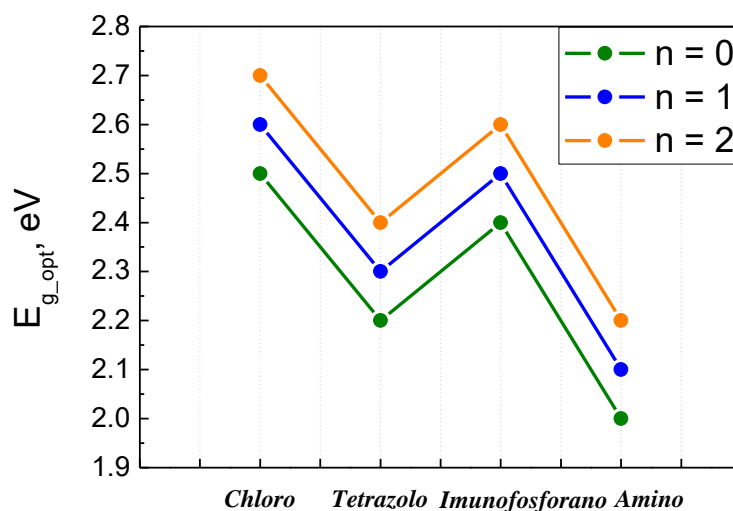
41 pav. Organinių sluoksnių iš chinolino darinių su chloro (medžiagos:(**2a**), (**2b**), (**2c**), (**2d**), (**2e**), (**2f**)), tetrazolo (medžiagos:(**3a**), (**3b**), (**3c**), (**3d**)), iminofosforano (medžiagos:(**4a**), (**4b**), (**4c**), (**4f**)) bei amino (medžiagos:(**5a**), (**5b**), (**5f**), (**5g**)) pakaitais HOMO ir LUMO_{opt} lygmenų vertės. Adaptuota pagal [64]



42 pav. Organinių sluoksnių iš 1,8-naftiridino darinių su dioksi (medžiagos:(**30**), (**31**), (**34**), (**36**)), ditio (medžiagos:(**32**), (**33**), (**35**), (**37**)), dubleks (medžiagos:(**15**), (**16**), (**19**), (**21**)), kamparo (medžiagos:(**28**), (**29**)),

okso (medžiagos: **(17)**, **(18)**, **(26)**, **(27)**) pakaitais ir Ir(Fppy)₃ HOMO ir LUMO_{opt} lygmenų vertės. Adaptuota pagal [63, 65]

Santykinai didelės LUMO_{opt} ir santykinai mažos HOMO energijų vertės gali sudaryti daug problemų elektronų ir skylių injekcijai iš populiariausių elektrodų [78], t.y. Al ir ITO atitinkamai. Iš **41 pav.** matyti, kad, esant vienos rūšies pakaitui (chloro, tetrazolo, imunofosforano ar amino) chinolino dariniuose, LUMO energijų vertės mažėja didinant benzeno žiedų skaičių, tuo tarpu HOMO energijų vertės išlieka panašios. Taigi kaip gerai žinoma iš teorijos [79], E_{g_opt} mažėja didinat molekulės konjugaciją papildomais benzeno žiedais. Lyginant chinolino darinių su skirtingais pakaitais molekules benzeno žiedų skaičiaus atžvilgiu, kai benzeno žiedų skaičius molekulėje kinta, t.y. papildomų benzeno žiedų skaičius $n = 0; 1; 2$, išryškėja dar viena tendencija-optinis draustinis energijų tarpas kinta ir tuomet, kuomet keičiami chinolino darinių pakaitai (**43 pav.**).



43 pav. E_{g_opt} optinio draustinio tarpo verčių prieklausa nuo chinolino darinių pakaitų: chloro, tetrazolo, imunofosforano ir amino; bei nuo benzeno žiedų skaičiaus molekulėse. Adaptuota pagal [64]

Kaip matyti iš **43 pav.** E_{g_opt} chinolino dariniuose nuo mažiausios vertės, esant amino pakaitui, didėja keičiant šį pakaitą tetrazolo pakaitu,

imunofosforano pakaitu bei užbaigiant chloro pakaitu. Taigi galime daryti išvadą, kad keičiant molekulių dydį benzeno žiedų skaičiaus pagalba bei pakaitu pagalba, priklausomai nuo jų elektroneigiamumo, galime santykinai nesunkiai keisti vieną iš pagrindinių molekulių parametrų - E_{g_opt} .

Aptariant 1,8 – naftiridino darinių HOMO, LUMO_{opt} bei E_{g_opt} verčių tendencijas atsižvelgiant į cheminę molekulių sandarą (**1 lentelė**, **42 pav.** ir **4 lentelė**), verta paminėti, kad HOMO ir LUMO_{opt} vertės auga didėjant π konjuguotajai grandinėlei. Pavyzdžiui, lyginant 1,8- naftiridino darinių su dioksi ir ditio pakaitais molekules, turinčias antraceno, naftaleno ir benzeno šonines grupes pamatysime, kad HOMO ir LUMO_{opt} energijų vertės didėja atitinkamai. Verta atsižvelgti ir į tai, kad O-Me šoninė grupė 1,8-naftiridino dariniuose lemia mažiausias HOMO, LUMO_{opt} vertes lyginant su benzeno, antraceno ir naftaleno šonininėmis grupėmis. Lyginant naftiridino darinių dubleks molekules (**19**) ir (**21**) į akis krinta tai, kad N-BOC grupė lemia stiprų HOMO, LUMO verčių išaugimą vakuomo lygmens atžvilgiu. Taip pat verta pastebėti, kad okso grupės naftiridino dariniai pasižymi santykinai mažu optiniu draustiniu tarpu ~2,3 eV, kuomet kitų naftiridino darinių E_{g_opt} siekia ~2,7 eV. Vėlgi santykinai nesunkiai varijuojant cheminę 1,8 – naftiridino darinių sandarą galime keisti HOMO ir LUMO_{opt} verčių parametrus.

Kaip minėta skyriaus pradžioje, kad OLED prietaisas veiktų efektyviai, svarbu suderinti visų organinio diodo sluoksnių HOMO ir LUMO lygmenis. Chinolino dariniams HOMO energijų vertės esti [-5,9 eV; -5,5 eV] režiuose, o LUMO_{opt} vertės – [-3,6 eV, -3 eV] režiuose. 1,8 – naftiridino dariniams HOMO energijų vertės yra [-5,9 eV; -5,4 eV] ribose, LUMO_{opt} – [-3,4 eV, -2,7 eV] ribose. Ir(Fppy)₃ medžiagos HOMO energijos vertė yra -5,5 eV, LUMO_{opt} - -3,5 eV. Taigi kai kurių emisinių medžiagų HOMO energijų lygmenys, jei neskaitysime paviršinių prilipimo lygmenų, gali sukurti energijos barjerą skylėms iš plačiai žinomos skylių pernašos medžiagos TPD HOMO lygmens (žr. **2 lentelė**) OLED struktūrose. Tuo tarpu TmPyPB HOMO lygmuo stabdo skylių nuotėkį į Alq₃ sluoksnį. LUMO lygmenys emisinėse medžiagose kuria potencialinį šulinį elektronams, nes TmPyPB LUMO lygmuo yra -2,7 eV, o TPD LUMO - -

2,1 eV. Atskiras atvejis yra hibridiniai OLED prietaisai, kur TmPyPB sluoksnis nenaudojamas, o potencialius barjerus tiek skylėms, tiek elektronams kuria $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ kv. taškų sluoksnis. Organinių šviesos diodų sluoksnių energinės diagramos pateiktos 4.3.3. poskyryje, 5.1. ir 5.2. skyreliuose.

4.3. Fotoluminescencija

Norint išsiaiškinti kuo daugiau informacijos apie medžiagų liuminescencijos savybes, kurios itin svarbios OLED aktyviojo sluoksnio veikai, buvo matuoti emisinių medžiagų fotoluminescencijos (*PL* - *angl.* Photoluminescence) spektrai tirpale ir užgarintųjų emisinių medžiagų sluoksnių *PL* spektrai bei tirpalų ir sluoksnių su emisinėmis medžiagomis kvantinės išeigos (*QY* - *angl.* Quantum Yield). Taip pat matuoti hibridinio OLED *PL* spektrai. *PL* matavimų rezultatai aptariami atskiruose šio skyriaus poskyriuose visoms chinolino darinių ir 1,8-naftiridino darinių emisinėms medžiagoms bei hibridiniams OLED dariniams.







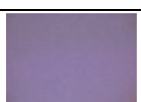






Užgarintųjų organinių medžiagų amorfinių sluoksnių ir tirpalų fotoluminescencijos spektras registruojamas Avantes AvaSpec-2048 fotospektrometru (schema pavaizduota **37 pav.**, o veikimo principas aprašytas **4.2.2.** poskyryje).

Tirpalų *QY* matavimai vykdomi Hamamatsu C9920-02 absoliutinėje *PL* *QY* matavimo sistemoje, kurią sudaro lazerio indukuotos Xe plazmos baltos regimosios spinduliuotės šaltinis, monochromatorius, registruojantis sužadintąją spinduliuotę iš kiuvetės su tirpalu ar iš sluoksnio, ir integracinė sfera. Tirpalai su emisinėmis medžiagomis talpinami į kvarco kiuvetes. *QY* išmatuojama atsižvelgiant į atraminį *PL* spektrą, kurį kuria grynas tirpiklis, esantis kiuvetėje. Sluoksnių *PL* *QY* išmatuojama atsižvelgiant į atraminį ITO kuriamą spektrą.






4.3.1. Chinolino darinių fotoluminescencija

Chinolino dariniams išmatuoti tiek tirpalų, tiek užgarintųjų sluoksnių *PL* spektrai bei tirpalų su emisinėmis medžiagomis ir užgarintųjų sluoksnių kvantinės išeigos. Rezultatai pateikti **3 lentelėje** bei **44 pav.** – **47 pav.**

3 lentelė. Chinolino darinių sugerties ir fotoluminescencijos charakteristikos. Adaptuota pagal [64]

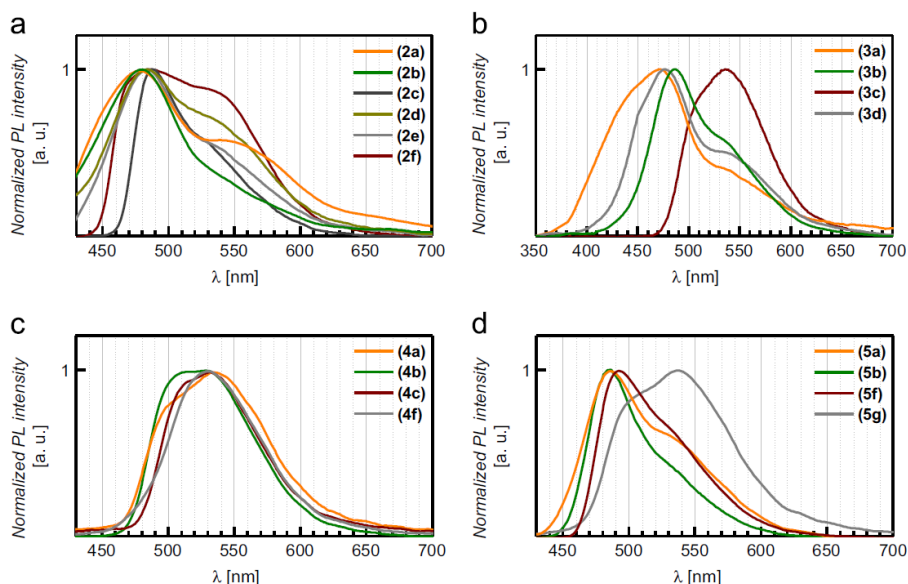
Medžiagos kodas	PL_{tirpalas}	$\lambda_{\text{tirpalo}}^{PL}$, nm (QY, %)	$\lambda_{\text{sluoksnių}}^{PL}$, nm (QY, %)	$\Delta\lambda$, nm	$\lambda_{\text{sluoksnių}}^{\text{sugertis}}$, nm	$\Delta\lambda'$, nm
(2a)		479;546 (1)	479; 549 (0,01)	0; 3	378	101
(2b)		480 (1)	477; 493 (0,02)	-3	408	69
(2c)		487 (6)	545; 505 (1)	58	395	110
(2d)		483 (2)	–	–	380	–
(2e)		481; 535 (1)	490; 542 (0,01)	9; 7	405	85
(2f)		485; 533 (12)	569 (0,5)	84	454	116
(3a)		471 (0,5)	–	–	349	–
(3b)		485 (1)	555 (0,01)	70	391	164
(3c)		536 (49)	596; 542 (5)	60	436	106
(3d)		476 (2)	–	–	325	–
(4a)		534; 498 (8)	492; 562 (0,01)	-42	420	72
(4b)		515; 531 (16)	569 (5)	54	453	116
(4c)		531 (15)	559 (4)	28	460	99

3 lentelės tęsinys

(4f)		532; 517 (12)	564 (3)	32	458	106
(5a)		486; 528 (0,8)	556 (0,01)	70	402	154
(5b)		485 (23)	539; 505 (10)	54	438	67
(5f)		493 (21)	561 (5)	68	412	149
(5g)		537; 503 (6)	563 (4)	26	424	139

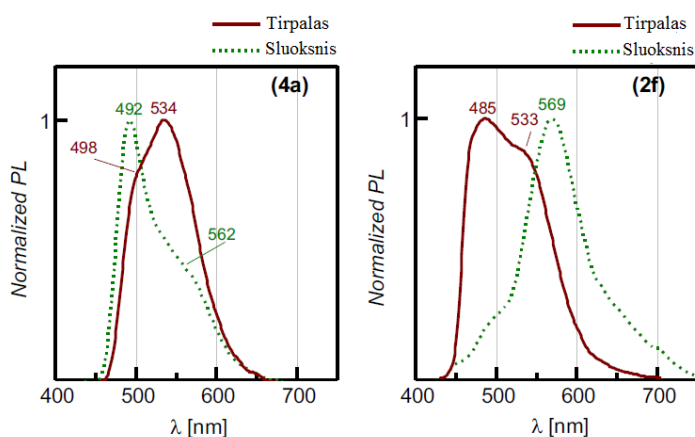
3 lentelėje matome chinolino darinių tirpalų chloroforme nuotraukas. $\lambda_{tirpalo}^{PL}$ reiškia bangos ilgį, ties kuriuo stebėtas fotoluminescencijos maksimumas chloroformo tirpale, kai tirpalų koncentracija buvo 10^{-6} mol/ml, o $\lambda_{sluoksni\o}^{sugertis}$ reiškia ilgiausią sugerties bangos ilgį, žadinant UV šviesa, kuris atitinka trumpiausią *PL* spektro smailę (norint atitikti tuos pačius elektroninius šuolius). Visų chinolino darinių grupių tirpalų chloroforme *PL* spektrai vaizduojami **44 pav.**, kai tirpalų koncentracija buvo 1 mmol/l. Tirpalų ir sluoksnių *QY* matuoti esant 380 nm sužadimui. Lentelėje pateikti didžiausio *PL* intensyvumo atsakų *QY*. Užgarintųjų sluoksnių fotoluminescencijos spektrų smailės lyginamos su tirpalų *PL* smailėmis. Lygindami sluoksnių *PL* intensyvumų smailes ir *PL* tirpale intensyvumų smailes toms pačioms medžiagoms galime stebėti batochrominį poslinkį $\Delta\lambda$ užgarintųjų sluoksnių atžvilgiu. Tai natūralus molekulių elgesys [80], kurį gali lemti įvairūs reiškiniai tiek sluoksniuose, tiek tirpaluose: J ir H agregatų formavimasis, tarpmolekulinės sąveikos, kristalizacija ir kt. Didžiausias batochrominis 84 nm poslinkis lyginant tirpalo ir sluoksnių *PL* smailes stebimas **(2f)** medžiagai. Šis *PL* intensyviausių bangos ilgių nesutapimas galėjo atsirasti dėl molekulinės plokščios struktūros, turinčios įtakos sluoksnių pakavimuisi (žr. **29 pav.**, **30 pav.**). **(4a)** medžiagos *PL*

spektrų nesutapimas rodė neigiamą batochrominį poslinkį, kurio vertė yra -40 nm. Šie atvejai yra pavaizduoti **45 pav.** Svarbu paminėti ir tai, kad medžiagų **(2d)**, **(2e)**, **(3a)** ir **(3d)** sluoksniai buvo per ploni, kad aparatūra fiksuotų jų *PL* spektrus.



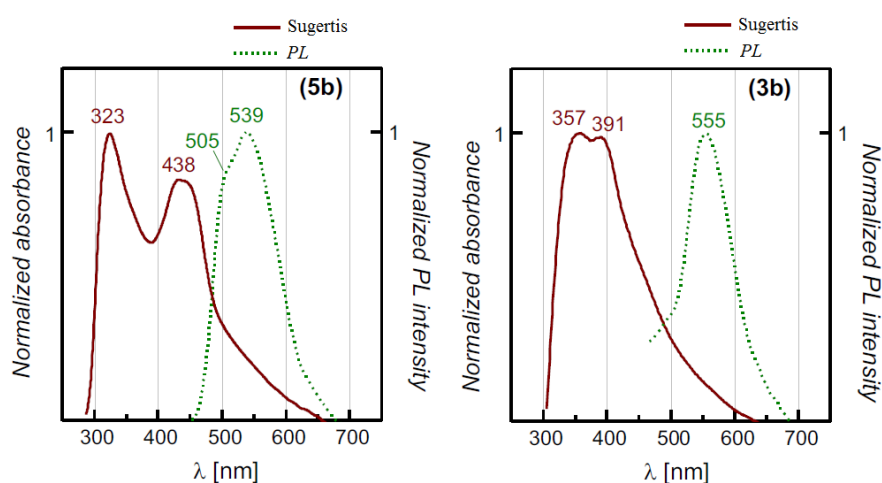
44 pav. Chinolino darinių su skirtingais pakaitais : **a)** chloro, **b)** terazolo, **c)** imunofosforano, **d)** amino; *PL* spektrai chloroformo tirpale.

Adaptuota pagal [64]



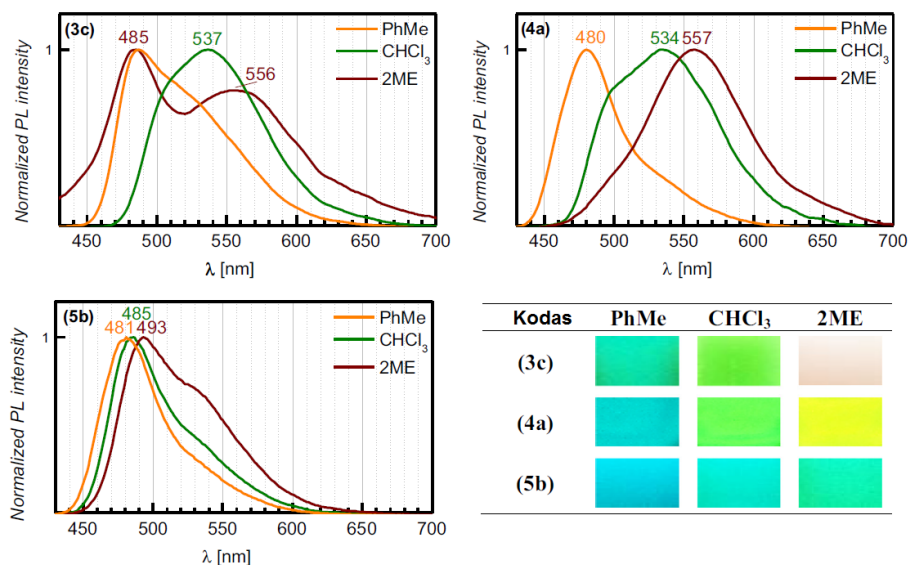
45 pav. Medžiagų **(4a)** ir **(2f)** tirpalų ir užgarintųjų sluoksnių *PL* spektrų palyginimas, kuomet stebimas neigiamas ir teigiamas batochrominiai poslinkiai atitinkamai. Adaptuota pagal [64]

Įvertintas bangos ilgio poslinkis $\Delta\lambda'$ tarp sugerties spektrų ir *PL* spektrų intensyviausių smailių (**3 lentelė**). Tačiau blogo *PL* efektyvumo medžiagų sluoksniuose, t.y. *PL* spektruose, kurių nepavyko registruoti aparatūra, šis poslinkis nevertintas. **46 pav.** rodo mažiausią iš tirtų chinolino darinių bangos ilgio poslinkį turinčios medžiagos (**5b**) sugerties ir *PL* spektrus bei didžiausią bangos ilgio poslinkį turinčios medžiagos (**3b**) sugerties ir *PL* spektrus. Verta pastebėti tai, kad organinių plėvelių *PL* savybės priklauso ne tik nuo molekulių savybių, bet ir nuo molekulių išsidėstymo ypatumų sluoksnyje [81].



46 pav. (**5b**) ir (**3b**) medžiagų sluoksnių, turinčių atitinkamai mažiausią ir didžiausią bangos ilgio poslinkį, sugerties ir *PL* spektrai. Adapatuota pagal [64]

Palyginimui taip pat pateikti skirtingų poliškumo tirpalų, kurių koncentracija siekia 1mmol/l, *PL* spektrai (**3c**), (**4a**) bei (**5b**) medžiagoms (**47 pav.**). Šios medžiagos parinktos todėl, kad rodė efektyviausias fotoluminescencijos kvantines išeigas chloroformo tirpale. Kaip tirpikliai naudoti 2-metoksietanolis (2ME), kurio dipolinio momento vertė yra 2,04 D, chloroformas (CHCl₃), dipolinio momento vertė – 1,15 D bei toluenas (PhMe), dipolinio momento vertė – 0,31 D.



47 pav. Medžiagų **(3c)**, **(4a)** ir **(5b)** *PL* spektrai skirtingi poliškumo 2ME, CHCl₃ ir PhMe tirpikliuose. Adapatuota pagal [64]

Iš **47 pav.** galime stebėti teigiamą solvatochromiškumo efektą – mažėjant tirpiklio dipoliniam momentui visų trijų medžiagų *PL* spektro maksimumai hipsochromiškai pasislinkę į mažesnių bangos ilgių sritį. Lyginant 2ME ir PhMe tirpikliuose vykstantį solvatochrominį poslinkį **(4a)** ir **(5b)** medžiagoms, galime įžvelgti, kad **(4a)** medžiagos solvatochrominis poslinkis siekia 77 nm, o **(5b)** – 12 nm. Iš to galime daryti išvadą, kad **(4a)** medžiagos molekulės turės didesnę nei **(5b)** medžiagos molekulės dipolinių momentų skirtumą tarp pagrindinės ir sužadintosios būsenų [82]. **(3c)** medžiagos atvejis yra išskirtinis, nes 2ME tirpiklyje stebimi du *PL* pikai: ties 485 nm ir ties 556 nm. Visų trijų medžiagų *PL* nuotraukos skirtinguose tirpikliuose pateiktos **47 pav.**

OLED prietaisams emisinis sluoksnis turi pasižymėti gan didele sluoksnio *PL* kvantine išeiga, iš tirtųjų chinolino darinių didžiausią *QY*, siekiančią 5 %-10 %, turėjo **(3c)**, **(4b)**, **(5b)** ir **(5f)** medžiagos. Kitų tetrazolo grupės medžiagų sluoksniai liuminescavo labai prastai. Iminofosforano grupės medžiagų sluoksnių *QY* siekė 0,01 % - 3 %, o chloro ir amino grupių chinolino darinių liuminescencinės savybės buvo prasčiausios.

4.3.2. 1,8-naftiridino darinių fotoluminescencija

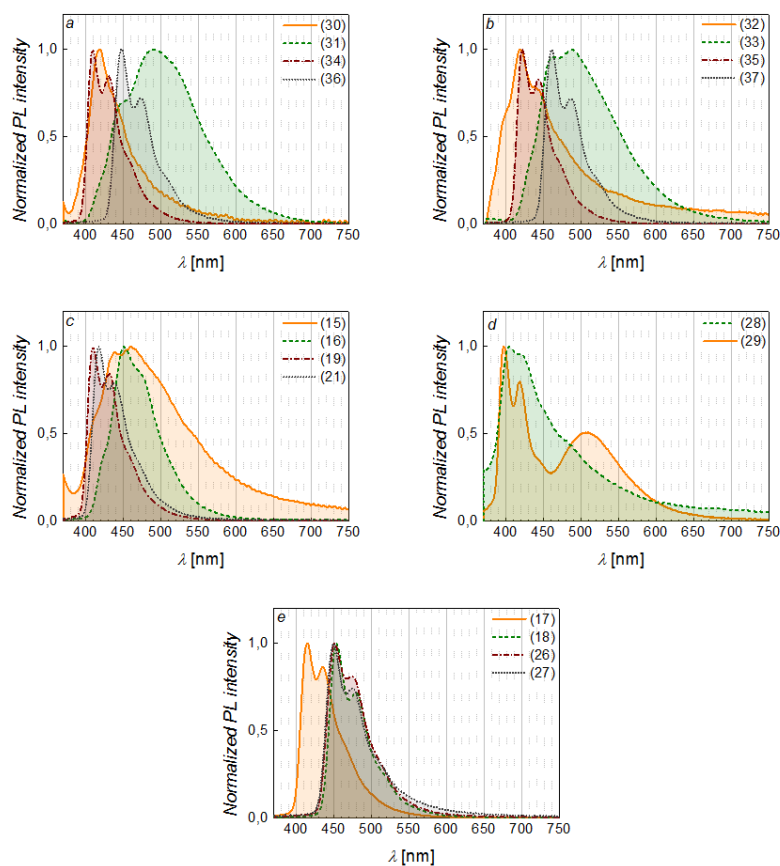
Kadangi iš anksčiau jau žinoma apie efektyvią 1,8-naftiridino darinių fotoluminescenciją [83, 84] buvo nuspręsta nagrinėti šio tipo medžiagų *PL* savybes. 1,8-naftiridino darinių *PL* ir *QY* matavimų rezultatai pateikti **4 lentelėje** ir **48 pav.**, **49 pav.**

4 lentelė. 1,8-naftiridino darinių fotoluminescencijos charakteristikos ir optinio draustinio tarpo įverčiai. Adaptuota pagal [65]

Medžiagos kodas	E_{g_opt} , eV	$\lambda_{tirpalo}^{PL}$, nm (<i>QY</i> , %)	$\lambda_{sluoksnio}^{PL}$, nm (<i>QY</i> , %)	$\Delta\lambda$, nm
(30)	2,7	418; 436; 442 (1)	-	-
(31)	2,7	490; 450 (8)	532; 521; 550 (0.5)	42
(34)	2,8	409; 430 (18)	520; 547; 494 (1.2)	111
(36)	2,6	448; 473 (49)	490; 569 (6)	42
(32)	2,8	419; 439; 444; 399 (2)	-	-
(33)	2,6	451; 475 (9)	519; 551 (0.05)	68
(35)	2,6	410; 431 (21)	452; 483; 529; 438 (2)	42
(37)	2,8	449; 474 (53)	594; 628 (14)	145
(15)	2,6	439; 460 (2)	-	-
(16)	2,7	450; 470 (25)	-	-
(19)	2,7	409; 431 (20)	489; 532; 438 (8)	80

4 lentelės tęsinys

(21)	2,6	417; 437 (20)	487; 550 (4.5)	70
(26)	3	404; 417; 422 (1)	490 (0.05)	86
(27)	2,4	397; 418; 508 (28)	540; 490 (2)	143
(17)	2,4	415; 436 (22)	-	-
(18)	2,4	454; 479; 510 (50)	480; 530 (11)	26
(28)	2,3	451; 474 (33)	576 (5)	125
(29)	2,3	450; 474 (30)	560; 497 (5)	90



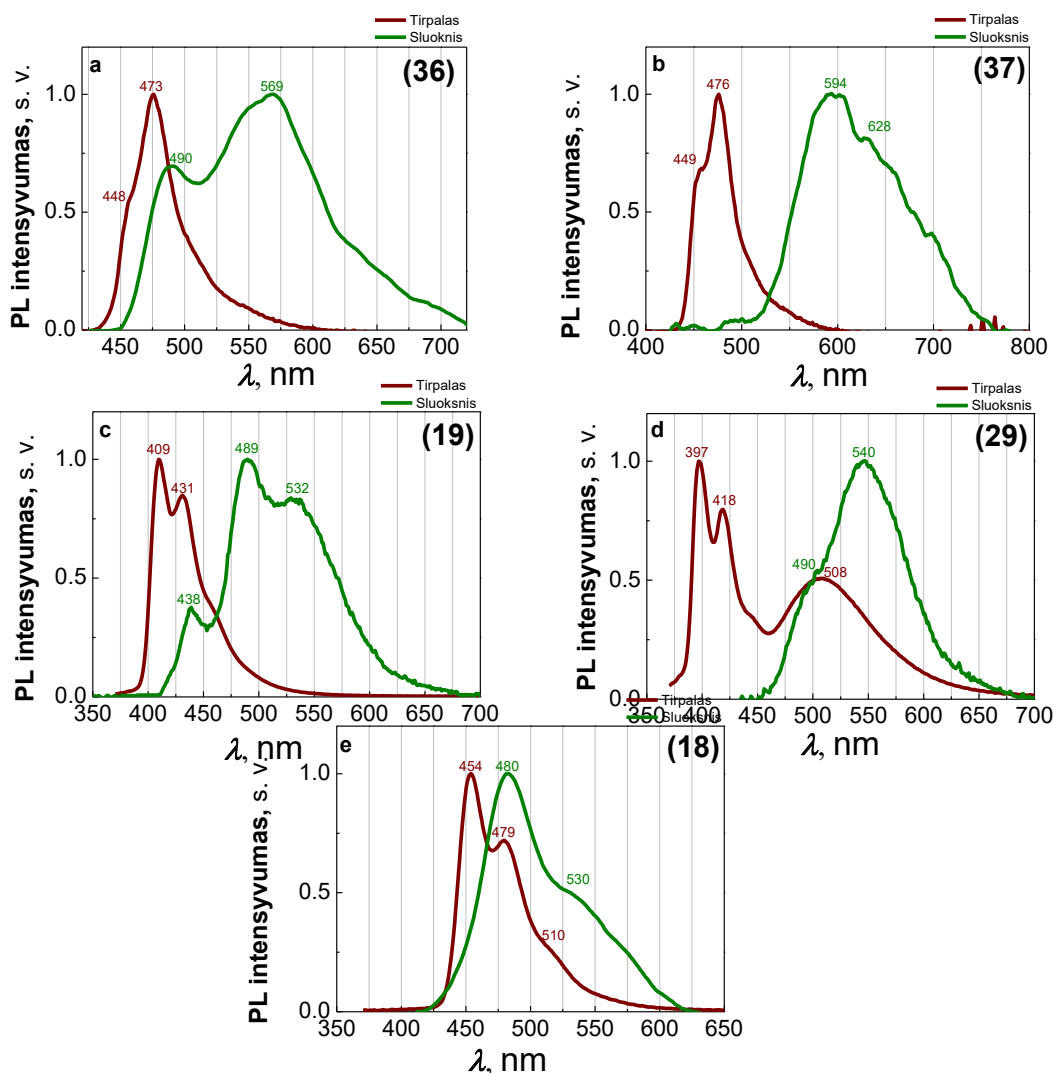
48 pav. 1,8-naftiridino darinių su skirtingais pakaitais : **a)** dioksi, **b)** ditio, **c)** dubleks, **d)** kamparo, **e)** okso; *PL* spektrai chloroformo tirpale.

Adaptuota pagal [65]

Bandinių *PL* spektrai gauti žadinant 366 nm spinduliuote skirtingų medžiagų tirpalus, kurių koncentracija – 10^{-5} mol/l chloroformo tirpale. Iš **48 pav.** galime stebėti kelias, organinėms medžiagoms būdingas savybes. Pirma, *PL* spektruose matomos mažiausiai dvi smailės rodo, kad šiose organinėse molekulėse galimi keli vibroniniai pakartojimai. Mažiausių organinių molekulių (**30**), (**32**), (**15**), (**28**) ir (**17**) *PL* spektrai pasislinkę į mėlynąją regimosios šviesos bangų sritį lyginant su tos pačios grupės (dioksi, ditio, dubleks, kamfaro, okso) didesnėmis molekulėmis. Tai dar kartą įrodo, kad ilgesnis konjugacijos buvimas lemia *PL* spektro poslinkį į raudonųjų bangų pusę. Kaip pavyzdį galime pateikti į raudonąją kraštą slenkančius *PL* spektrus (**48 pav. a**) su dioksi grupės molekulėmis (**30**), (**34**) ir (**36**), kurios sunumeruotos atitinkamai pagal didėjančią konjugacijos grandinėle. Tolimesnė *PL* analizė leidžia pateikti svarbias išvagas apie 1,8-naftiridino darinių struktūrines savybes. Pirma, elektrondonorinė O-Me grupė, prijungta prie 1,8-naftiridino darinių sąlygoja raudonąją *PL* spektro poslinkį (žr. į **48 pav. PL** spektrus molekulėms (**30**) ir (**31**), (**32**) ir (**33**), (**15**) ir (**32**)) dėl E_{g_opt} mažėjimo. Tas pats efektas stebimas ir chinolino dariniuose (žr. į **44 pav. PL** spektrus molekulėms (**5a**) ir (**5g**)). Antra, medžiagos (**29**) *PL* atvejis ypatingas, nes stebimi net trys išreikšti pikai. Platus fotoluminescencijos pikas žaliojoje regimosios spinduliuotės spektro srityje ties 508 nm gali reikšti, kad tirpale gali susidaryti agregatai. Reikalingi papildomi koncentracinių priklausomybių *PL* tyrimai siekiant išaiškinti šį atvejį. Lyginant dioksi ir ditio 1,8-naftiridino darinių *PL*, galime sakyti, kad S ir O atomų keitimas šiose organinėse struktūrose turi mažai įtakos (**48 pav. a, b**)). Lyginant chinolino ir 1,8-naftiridino medžiagų fotoluminescencijos spektrus, pastebėsime, kad naftiridino dariniai liuminescuoja labiau mėlynojoje, o chinolino dariniai – labiau žaliojoje regimojo spektro srityse (**44 pav.** ir **48 pav.**).

1,8 – naftiridino darinių sluoksnių, pasižymėjusių didžiausiomis *QY* vertėmis (**4 lentelė**), *PL* spektrai lyginami su atitinkamais tirpalų spektrais ir pateikti **49 pav.** Teigiamas bathochrominis poslinkis $\Delta\lambda$ (**4 lentelė**) stebėtas visų matuojamų 1,8-naftiridino darinių sluoksniuose lyginant jų spektrų smailes su tų pačių darinių tirpalų *PL* spektrų smailėmis. Šie *PL* smailių nesutapimai galėjo

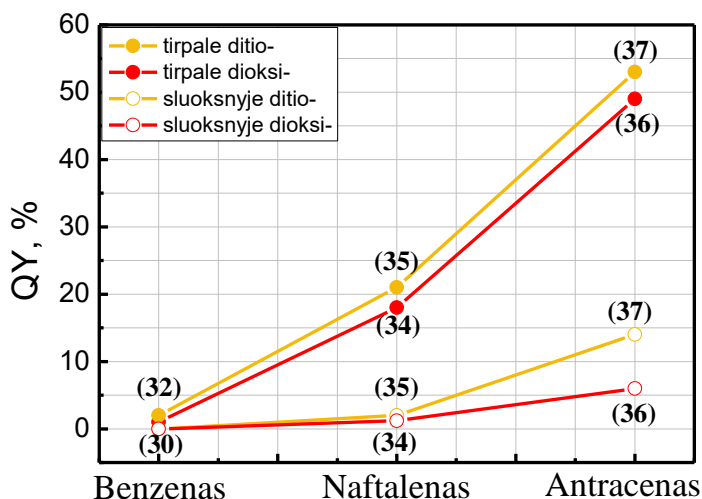
atsirasti dėl įvairių sluoksnio pakavimosi, agregatų formavimosi, tarpmolekulinių sąveikos, kristalizacijos, izomerizacijos, migracijos reiškinių.



49 pav. Medžiagų iš: **a)** dioksi grupės (36), **b)** ditio grupės (37), **c)** dubleks grupės (19), **d)** kamfaro grupės (29), **e)** okso grupės (18) tirpalų ir užgarintųjų sluoksnių *PL* spektrų palyginimas, kuomet stebimas teigiami batochrominiai poslinkiai. Adaptuota pagal [65]

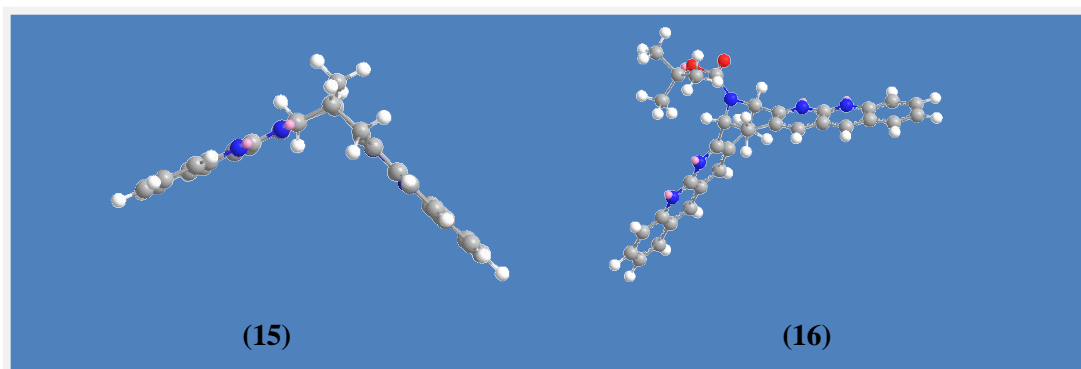
Ganėtinai didelės *PL* tirpale kvantinės išėigos, siekiančios ~ 50 %, pastebėtos 1,8-naftiridino dariniuose (žr. (36), (37) ir (18) medžiagas 1 ir 4 lentelėse), kurie pasižymi ilgiausia π konjuguota sistema savo grupėje. 50 pav. pateiktas dioksi ir ditio 1,8-naftiridino darinių grupių kv. išėigų tirpale palyginimas, atsižvelgiant į konjugacijos ilgį (benzeno žiedų skaičių)

molekulėse. Matome, kad prijungus benzeno, naftaleno ir antraceno šonines grupes 1,8-naftiridino dariniuose π ir π^* molekulinėse orbitalių sanklota didėja, didėja ir *PL* kv. išeiga.



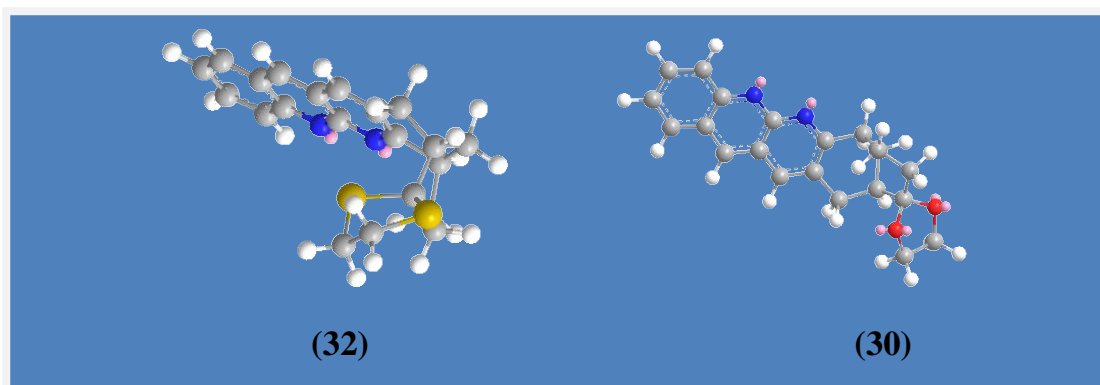
50 pav. 1,8-naftiridino darinių dioksi ir ditio grupių *PL QY* didėjimas ilgėjant π konjuguotajai sistemai molekulėse. Adaptuota pagal [65]

Tačiau šių ((**36**), (**37**) ir (**18**)) medžiagų sluoksnių *QY* vertės buvo mažesnės kelis kartus: 16%, 4% ir 11% atitinkamai (**4 lentelė**). Taigi sluoksniuose nespindulinė relaksacija daug didesnė nei tirpaluose. Dupleks molekulių ((**16**), (**19**) ir (**21**)) kv. išeigos tirpale siekia ~ 20%, o sluoksnyje – ~ 5% ir yra palyginamos su (**17**), (**29**), (**34**) ir (**35**) 1,8-naftiridino dariniais, kurie savo sudėtyje turi naftaleno fragmentą (**1** ir **4 lentelės**). Taigi iš šio molekulių palyginimo peršasi išvada, kad biciklinis fragmentas dupleks molekulių viduryje dėl savo laužyto erdvinio išsidėstymo, pateikto **51 pav.**, suardo ištęstą per visą molekulę π konjugaciją ir skatina nespindulinę relaksaciją. Norint tiksliai išsiaiškinti nespindulinės relaksacijos mechanizmus šiuose sluoksniuose reikėtų matuoti *PL* relaksacijos kinetikas [85].



51 pav. Simuliuotos kompiuterio pagalba dubleks 1,8-naftiridino darinių **(15)** ir **(16)** erdvinės laužytos struktūros, kurių buvimas lemia suardytą π konjugaciją. Adaptuota pagal [65]

Nors, kaip buvo minėta anksčiau, kad ditio ir dioksi organiniuose dariniuose S ir O įtakos *PL* spektruose nematyti, tačiau S atomų naudojimas vietoje O atomų 1,8-naftiridino dariniuose lemia didesnę *PL QY* vertę (žr. **(32)**, **(33)**, **(35)** ir **(37)** bei **(30)**, **(31)**, **(34)** ir **(36)** medžiagų *QY* 4 lentelėje, **50 pav.**). Toks *QY* padidėjimas gali būti aiškinamas tuo, kad S atomo masė palyginus ją su O atomo mase yra 2 kartus didesnė, taigi C-S ryšys yra ilgesnis nei C-O ryšys. Artimiausias N atomas nutolęs nuo S atomo per atstumą $d_{N-S} = 4,176 \text{ \AA}$, o artimiausias N atomas nutolęs nuo O atomo per atstumą $d_{N-O} = 5,686 \text{ \AA}$. Atstumo matavimai atlikti naudojant ChemBioOffice2010 programą, taikant MM2 molekulių minimizaciją (**52 pav.**). Taigi tokiu būdu kinta ir atstumas iki naftiridino fragmento - molekulių, turinčių S atomą, dalys labiau sąveikauja tarpusavyje. O tai savo ruožtu iššaukia didesnės sanklotos atsiradimą tarp sužadintųjų ir nesužadintųjų būsenų, mažina nespindulinės relaksacijos tikimybę ir sąlygoja *QY* augimą.

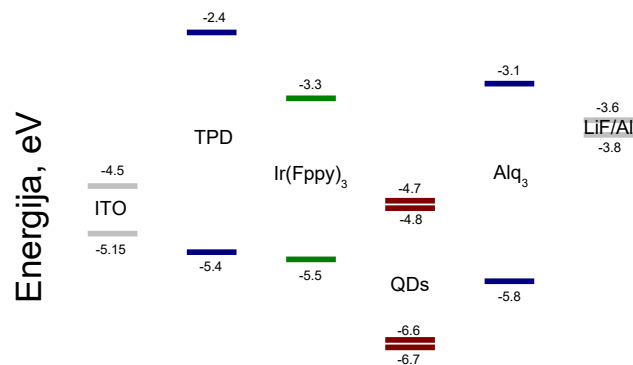


52 pav. Simuliuotos kompiuterio pagalba 1,8-naftiridino darinių ditio **(32)** ir dioksi **(30)** molekulių erdvinės labiausiai tikėtinos struktūros. Geltonos spalvos atomai žymi S atomus, raudonos spalvos atomai žymi O atomus, mėlyna spalva žymimi N atomai. Adaptuota pagal [65]

Taigi *PL* savybių tyrimai 1,8-naftiridino dariniams rodo, kad medžiagos **(18)**, **(36)** ir **(37)** gali būti naudojamos kaip mėlyni ir žali spinduoliai OLED struktūrose. Taip pat nėra didelės tikimybės, kad ilginant konjuguotąją sistemą, 1,8-naftiridino darinių *PL QY* vertės didės, jeigu tikėsime **4 lentelėje** ir **50 pav.** pateiktomis tendencijomis.

4.3.3. Hibridinių šviesos diodų su kvantiniais $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ taškais fotoluminescencija

Kadangi tiek chinolino dariniai, tiek 1,8-naftiridino dariniai buvo tirpūs toluene, jie buvo chemiškai nesuderinami su QD, kurie ištirpinti toluene. Tokiu būdu QD sluoksnis galėjo tirpinti prieš tai buvusį chinolino ar 1,8-naftiridino darinių pagrindu pagamintą ES. Taigi buvo nuspręsta panaudoti tolueno tirpinimui atsparią [63] emisinę $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ medžiagą. Atsižvelgiant į HOMO, LUMO, ϵ_F reikšmes (**42 pav.** ir **2 lentelė**) šiame skyrelyje pateiksime hibridinių OLED prietaisų energinę diagramą (**53 pav.**) ir prietaisų *PL* spektrus (**54 pav.**).



53 pav. Energinė hibridinio šviesą emituojančio diodo ITO/TPD/Ir(Fppy)₃/RQD/Alq₃/LiF/Al diagrama. Adaptuota pagal [63]

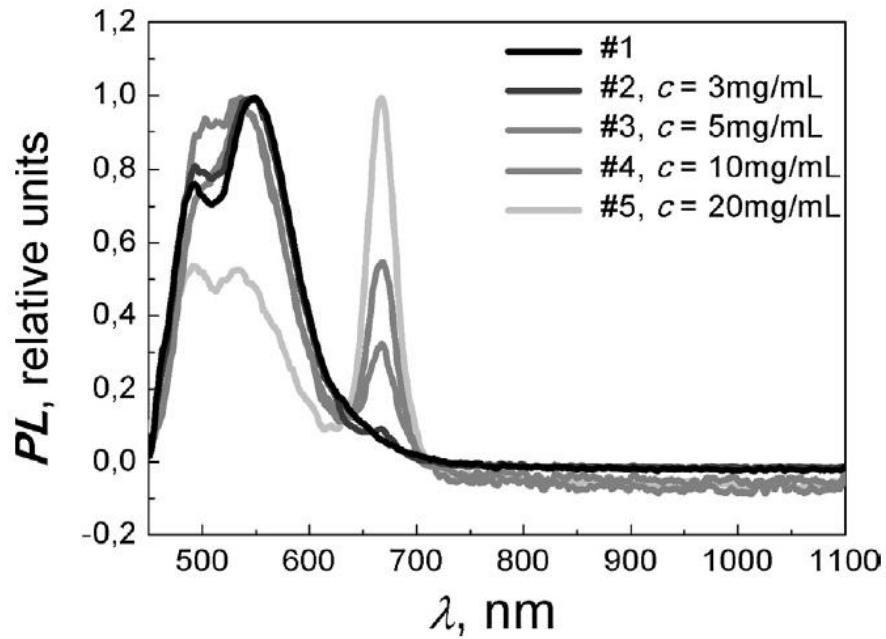
Kaip matome iš **53 pav.** iš ITO anodo skylėms patekti į TPD medžiagą yra 0,7 eV barjeras, o iš TPD į emisinę medžiagą Ir(Fppy)₃ – 0,15 eV barjeras, o iš Ir(Fppy)₃ į CdS_xSe_{1-x}/ZnS QD skylėms barjeras išauga iki ~ 1,25 eV. Tuo tarpu elektronai, turi įveikti ~ 0,5 eV barjerą, kad patektų į Alq₃ sluoksnį, tuomet iš jo elektronai „sukrenta“ į QD sluoksnį arba keliauja į Ir(Fppy)₃ emisinį sluoksnį (nes nėra žinoma, ar QD sudaro ištisą monosluoksnį) ir su tenais esančiomis skylėmis formuoja eksitonus. Šie eksitonai gali rekombinuoti spinduliniu būdu, emituodami šviesą mėlynojoje-žaliojoje regimojo spektro srityse, arba gali būti pernešami nespinduliniu Förster pernašos būdu į CdS_xSe_{1-x}/ZnS QD [86] ir tenais rekombinuoti emituodami raudonojoje regimojo spektro srityje esančią spinduliuotę. Perspinduliavimo tikimybė iš Ir(Fppy)₃ medžiagos į CdS_xSe_{1-x}/ZnS kvantinius taškus labai sumažėja, nes labai plonas šių kv. taškų sluoksnis panašiose sistemose gali tesugerti ~ 1,5 % Ir(Fppy)₃ spinduliuotės [88]. Tai patvirtina panašiose sistemose (Ir(ppy)₃/QD) atlikti laikinės fluorescencijos matavimai [88]. Förster pernaša į kvantinius taškus vyksta dideliu atstumu esant dipolinei-dipolinei sąveikai tarp donoro, šiuo atveju Ir(Fppy)₃, eksitono ir būsimojo akceptoriaus, šiuo atveju CdS_xSe_{1-x}/ZnS QD, kuris priims sužadintąjį Ir(Fppy)₃ eksitoną. Norint užtikrinti tokią Förster

sąveiką reikia, kad fosforescuojančių donoro molekulių fosforescencijos efektyvumai būtų kuo arčiau 100% ir *PL* relaksacijos trukmės būtų 0,5 μ s – 10 μ s eilės, t.y. daug ilgesnės nei QD *PL* relaksacijos trukmės [87]. Taip pat norint gauti Förster pernašą būtina užtikrinti sąlygą, kad Ir(Fppy)₃ *PL* spektras persidengtų su CdS_xSe_{1-x}/ZnS QD sugerties spektru [88]. Šiuo atveju visi reikalavimai Ir(Fppy)₃/RQD sistemai yra tenkinami: Ir(Fppy)₃ molekulės fosforescencijos našumas yra 97 % [89], o relaksacijos trukmės – 1,5 μ s [89]. Taip pat galima spindulinė rekombinacija ir Alq₃ sluoksnyje.

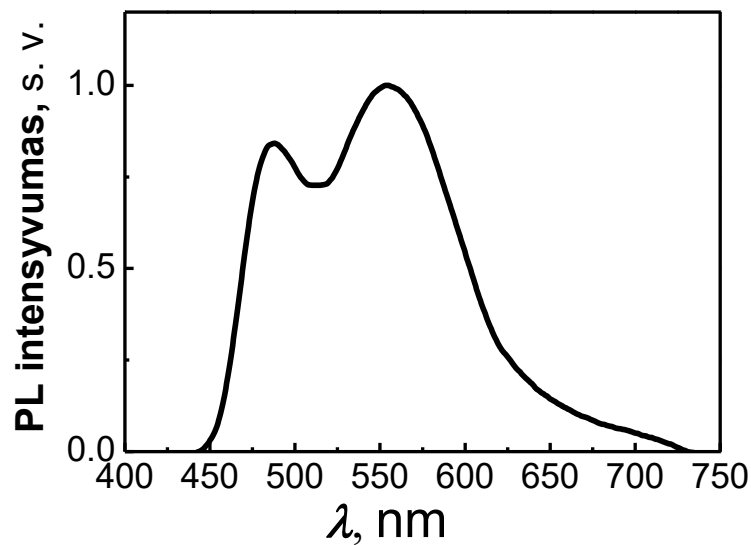
54 pav. pavaizduoti *PL* spektrai ITO/TPD/Ir(Fppy)₃/Alq₃/LiF/Al sistemai bei ITO/TPD/Ir(Fppy)₃/QD/Alq₃/LiF/Al sistemoms, kuomet kv. taškų koncentracijos tolueno tirpale buvo tokios: $c(\text{QD}) = 3 \text{ mg/mL}, 5 \text{ mg/mL}, 10 \text{ mg/mL}, 20 \text{ mg/mL}$. Hibridinių OLED pavadinimai ir struktūros pateikti **5 lentelėje**.

5 lentelė. Hibridiniai ir nehibridiniai OLED prietaisai ir jų struktūros. Adaptuota pagal [63]

OLED pavadinimas	Struktūra
#1	ITO/TPD/Ir(Fppy) ₃ /QD/Alq ₃ /LiF/Al,
#2	ITO/TPD/Ir(Fppy) ₃ /QD/Alq ₃ /LiF/Al, $c(\text{QD}) = 3 \text{ mg/mL}$ toluene
#3	ITO/TPD/Ir(Fppy) ₃ /QD/Alq ₃ /LiF/Al, $c(\text{QD}) = 5 \text{ mg/mL}$ toluene
#4	ITO/TPD/Ir(Fppy) ₃ /QD/Alq ₃ /LiF/Al, $c(\text{QD}) = 10 \text{ mg/mL}$ toluene
#5	ITO/TPD/Ir(Fppy) ₃ /QD/Alq ₃ /LiF/Al, $c(\text{QD}) = 20 \text{ mg/mL}$ toluene



54 pav. #1, #2, #3, #4, #5 prietaisų *PL* spektrai žadinant 369 nm UV spinduliuote. Adaptuota pagal [63]



55 pav. Ir(Fppy)₃ sluoksnio *PL* spektras žadinant 369 nm UV spinduliuote

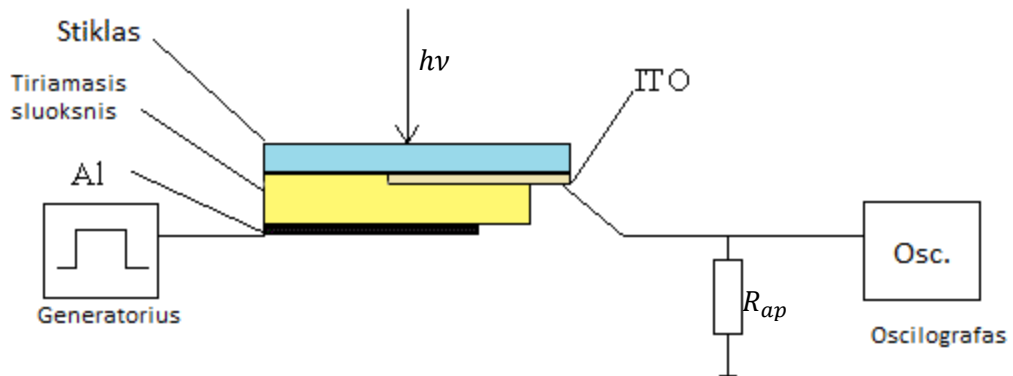
Kadangi labai plono kvantinių taškų monosluoksnio sugertis pagal Lamberto – Bugero dėsnį labai maža, tai optiškai žadinant tiesiogiai sužadintų kvantinių taškų yra labai mažai (nepavyko registruoti pavienio skirtingų

koncentracijų QD sluoksnio ant ITO stiklo padėklo *PL* spektro žadinant 369 nm spinduliuote). Todėl laikysime, kad optiškai sužadunami gali būti tik QD OLED organiniai sluoksniai. **55 pav.** matyti Ir(Fppy)₃ sluoksnio *PL* spektras žadinant 369 nm UV spinduliuote. **54 pav.** pavaizduoti rezultatai rodo, kad hibridinėse OLED struktūrose pirmosios *PL* smailės ties 460 nm ir 560 nm atitinka Ir(Fppy)₃ sluoksnio *PL* spektro smailes [75], o kitų organinių QD OLED sluoksnių spinduliuotė didelės įtakos neturi; paskutinioji smailė atitinka CdS_xSe_{1-x}/ZnS QD *PL* ir tokio tipo kaip #2, #3, #4, #5 hibridinėse OLED struktūrose įmanoma turėti Förster energijos pernašą. Matome, kad didinant QD taškų koncentraciją tolueno tirpale *PL* spektruose vis labiau ryškėja QD *PL* pikas ties 680 nm. Tačiau verta paminėti ir tai, kad įprastoje OLED struktūroje #1 pikai ties 460 nm ir 560 nm stebimi ir hibridinių OLED struktūrų #2, #3, #4, #5 *PL* spektruose, o tai reiškia, kad tokio tipo hibridiniuose šviestukuose stebime neįsotintą Förster pernašos atvejį. Šis neužbaigtas Förster pernašos mechanizmas, kuomet liuminescuoja tiek emisinė medžiaga Ir(Fppy)₃, tiek QD leis turėti plataus spektro spinduliuotę *EL* atveju.

4.4. Organinių sluoksnių ir OLED elektrinių savybių tyrimo metodai

4.4.1. TOF metodas

Organinių sluoksnių, pasižyminčių mažu laidumu, judrio tyrimui naudojamas lėkio trukmės metodas TOF (*angl.* Time of Flight). Pirmasis jį aprašė R. G. Kepler [90]. Principinė šio matavimo schema pavaizduota **56 pav.**



56 pav. TOF metodo matavimo principinė schema

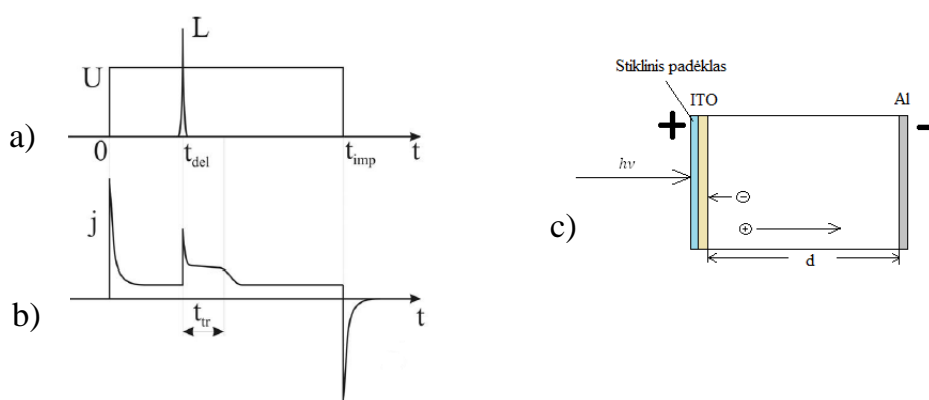
TOF metodas yra taikomas mažo elektrinio laidumo medžiagoms, kuriose Maksvelo relaksacijos laikas arba dielektrinės relaksacijos trukmė yra didesnis nei krūvininkų tranzito trukmė per tarpelektrodinį atstumą:

$$\tau_{\sigma} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\sigma} \gg t_{\text{tr}} = \frac{d^2}{U\mu}, \quad (9)$$

čia τ_{σ} – Maksvelo relaksacijos trukmė (ji nurodo, kiek ilgai užtrunka pusiausvyrinių krūvininkų atsakas į krūvio tankio pokytį), σ – medžiagos laidumas, ε yra dielektrinė skvarba, ε_0 – elektrinė konstanta, t_{tr} – tranzito trukmė (tai laikas nuo fotogeneracijos momento iki kol sugeneruotų krūvininkų paketas pasiekia kitą elektrodą), d – bandinio storis, U - prijungta įtampa, o μ – krūvininkų dreifinis judris.

Ši sąlyga (9) užtikrina, kad fotogeneruoti krūvininkai visą judėjimo trukmę bus veikiami pastovaus ir tolydaus elektrinio lauko.

TOF matavimas paremtas fotogeneruotų krūvininkų dreifo trukmės matavimu, kai šių krūvininkų paketas juda vienalyčiame elektriniame lauke, kuris sukurtas įtampos impulsu atstume tarp elektrodų. Praėjus laiko tarpui t_{del} , bandinys yra apšviečiamas per skaidrų ITO elektrodą trumpu stipriai sugeriamu šviesos impulsu. Sužadinti krūvininkai pradeda judėti bandiniu, o jų kryptis priklauso nuo prijungtos įtampos poliarumo. Šio metodo iliustracija pateikta **57 pav.**



57 pav. TOF metodo iliustracija: a) elektrinio lauko ir šviesos impulso laikinė diagrama, b) bandinio srovės kinetika bei c) proceso iliustracija

Kuomet šviesos impulsu fotogeneruoti krūvininkai nudreifuoja per visą bandinį, kinetikos kreivėje matomas srovės sumažėjimas. Šis laiko tarpas vadinamas krūvininkų lėkio trukme - t_{tr} . Žinodami prijungtą įtampą U , galime rasti fotogeneruotų krūvininkų judrį bandinyje:

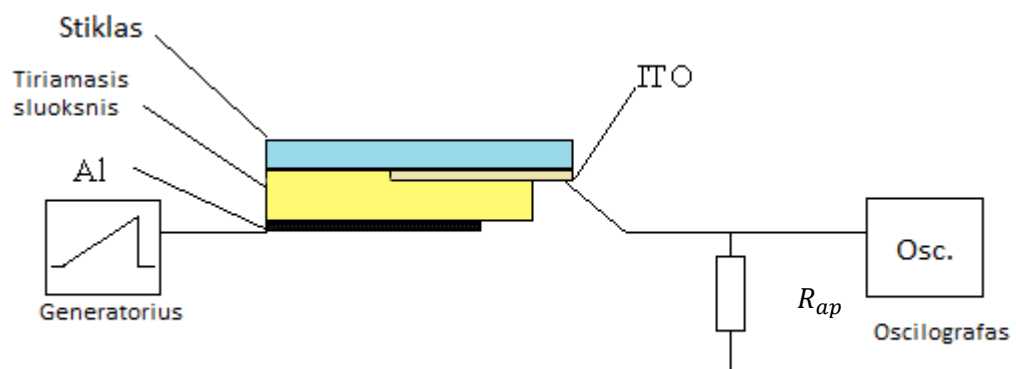
$$\mu = \frac{d^2}{U \cdot t_{tr}}. \quad (10)$$

Ištyrus daugelio chinolino ir 1,8-naftiridino darinių užgarintųjų sluoksnių fotogeneruotų krūvininkų pernašos ypatumus jokių gerų rezultatų negauta. TOF metodu pavyko nustatyti tik (**4b**) medžiagos judrį, kurio vertė siekia $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$

$1s^{-1}$. Tai dar kartą įrodo, kad šio tipo medžiagos netinkamos pernašos sluoksniams OLED prietaisuose sudaryti.

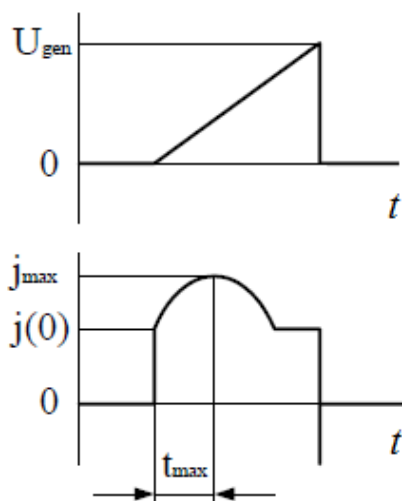
4.4.2. CELIV metodas

Suformuotų bandinių sluoksnių storiams nustatyti naudotas krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa matavimo metodas, vadinamas CELIV (*angl.* carriers extraction by linearly increasing voltage) metodu. CELIV skirtas fotogeneruotų ir injektuotų krūvininkų pernašos parametrų plonuose organiniuose sluoksniuose tirti. Šis metodas patogus tuo, kad jo matavimo schema itin paprasta (žr. **58 pav.**) [91].



58 pav. CELIV metodo matavimo principinė schema

Didelio laidumo bandiniams CELIV metodas remiasi krūvininkų ištraukimu iš bandinio su užtvariniu kontaktu. Šios srovės kinetikos analizė leidžia apskaičiuoti krūvininkų judrį.



59 pav. CELIV metodo iliustracija

59 pav. pateikta įtampos, kuri yra prijungiamą prie bandinio, forma ir tokiu atveju gaunama srovės kinetika. Iš pastarosios matyti, kad ši srovė pradžioje didėja. Taip nutinka dėl to, kad įtampos didėjimo metu ištraukiami vis daugiau krūvininkų. Po tam tikro laiko, kuris **57 pav.** pažymėtas t_{max} , mažėjant krūvininkų kiekiui bandinyje, bei persiskirstant elektriniam laukui šioje kinetikoje matomas srovės mažėjimas, nes dėl užtvarinio kontakto krūvininkai į bandinį nėra injektuojami. Šis laikas, kuomet srovės tankis maksimalus, priklauso nuo krūvininkų judrio, o srovės kinetikos polinkio kampas – nuo bandinio tūrinio laidumo.

Oscilografu stebima bandinio srovės kinetika. Iš jos galima apskaičiuoti bandinio storį arba dielektrinę skvarbą:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} = \frac{j(0)}{A}, \quad (11)$$

čia A - generatoriumi nustatomas įtampos kilimo greitis V/s :

$$A = \frac{dU}{dt}, \quad (12)$$

o $j(0)$ – talpinė srovė, kuri išreiškiama taip:

$$j(0) = \frac{U_0}{R_{ap} \cdot S}. \quad (13)$$

Šioje formulėje U_0 – talpinio šuoliuko įtampos vertė, R_{ap} - apkrovos varža, o S – užgarinto elektrodo aktyvaus sluoksnio plotas. Taigi, bandinio sluoksnio storis nustatomas iš formulės:

$$d = \frac{R \cdot S \cdot \epsilon \epsilon_0 \cdot A}{U_0}. \quad (14)$$

Esant mažam bandinio laidumui, kai $\Delta j \ll j(0)$, dielektrinės relaksacijos trukmė didesnė už krūvininkų lėkio trukmę, tada ištrauktas krūvis beveik nepakeičia elektrinio lauko. Tokiu atveju, krūvininkų judris iš srovės kinetikos maksimumo padėties t_{\max} gali būti apskaičiuojamas pagal tokią formulę:

$$\mu = \frac{2}{3A} \cdot \left(\frac{d}{t_{\max}} \right)^2, \quad (15)$$

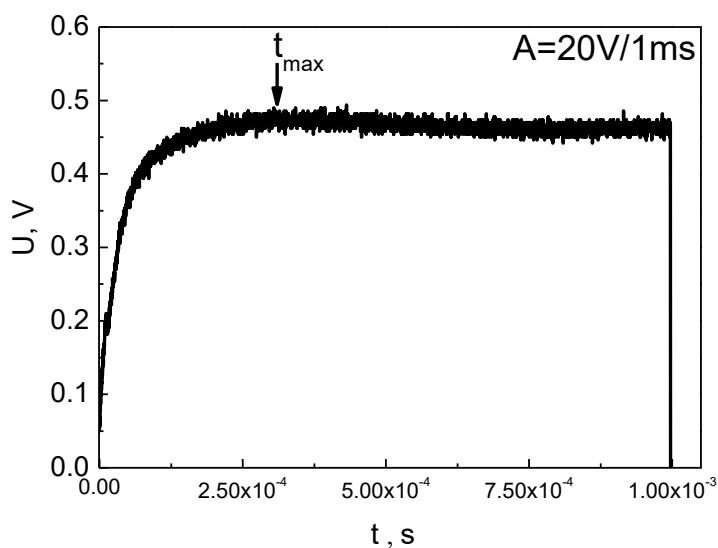
Esant dideliame bandinio laidumui, dielektrinė relaksacijos trukmė mažesnė už krūvininkų lėkio trukmę, todėl $\Delta j \approx j(0)$, ir judris įvertinamas taip:

$$\mu = \frac{2}{3A} \cdot \left(\frac{d}{t_{\max}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{1 + 0,36 \frac{\Delta j}{j(0)}} \right). \quad (16)$$

Krūvininkų judris gali priklausyti nuo elektrinio lauko. Didėjantis elektrinis laukas gali išvaduoti krūvininkus iš lokalių būsenų arba palengvinti šuoliavimą iš vienos lokalsios būsenos į kitą. Todėl, tokiais atvejais keisis CELIV srovės kinetika, taip pat gali keistis ir kinetikos maksimumo padėtis.

Taigi, prijungus prie bandinio tiesiškai kylančią įtampą matoma ne tik jo talpa, iš kurios galima apskaičiuoti bandinio storį, bet ir tai, ar sluoksnis yra laidus.

Kaip jau minėta, ištyrus daugelio chinolino ir 1,8-naftiridino darinių užgarintųjų sluoksnių fotogeneruotų krūvininkų pernašos ypatumus jokių gerų rezultatų negauta. CELIV metodu pavyko nustatyti tik **(5b)** medžiagos ir $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ medžiagos judrius, kurių vertė siekia $10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ medžiagos CELIV kinetikos pavyzdys, žadinant krūvininkus UV šviesos impulsu pavaizduotas **60 pav.**



60 pav. CELIV kinetika medžiagos Ir(Fppy)₃ bandinyje

Tokios santykinai mažos judrio vertės ir neblogos *PL QY* vertės dar kartą įrodo, kad chinolino ir 1,8-naftiridino dariniai bei Ir(Fppy)₃ tinkami sudaryti emisinius sluoksnius OLED prietaisuose.

4.4.3. OLED prietaisų *j-V* charakteristikos

Kaip jau išaiškinta prieš tai buvusiuose šio skyriaus poskyriuose, daugumos organinių OLED prietaisuose naudojamų mažamolekulinių medžiagų krūvininkų judriai yra maži: OLED ES medžiagų judriai esti $\sim 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ – $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ eilės, tuo tarpu OLED STS TPD medžiagos judriai siekia $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ vertes [92], o OLED ETS Alq₃ medžiagos judriai siekia $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [93]. Tokios mažos krūvininkų vertės stebimos todėl, kad organiniai sluoksniai yra netvarkios prigimties. Kadangi OLED prietaisai sudaryti iš daugelio netvarkių organinių sluoksnių, jų laidumas prastas. Kai išorinis elektrinis laukas, prijungiamas prie organinio šviestuko, silpnas ir neviršija 10^4 V/cm , tuomet injektuotų krūvininkų tankis mažesnis už pusiausvyrinių krūvininkų tankį organiniame šviesos diode, ir srovės tankį nusako Omo dėsnis.

Kai išorinis elektrinis laukas didesnis nei 10^5 V/cm, injektuojamųjų krūvininkų tankis viršija pusiausvyrinių krūvininkų tankį, ir OLED srovės tankį j nusako šis dėsnis [94, 95]:

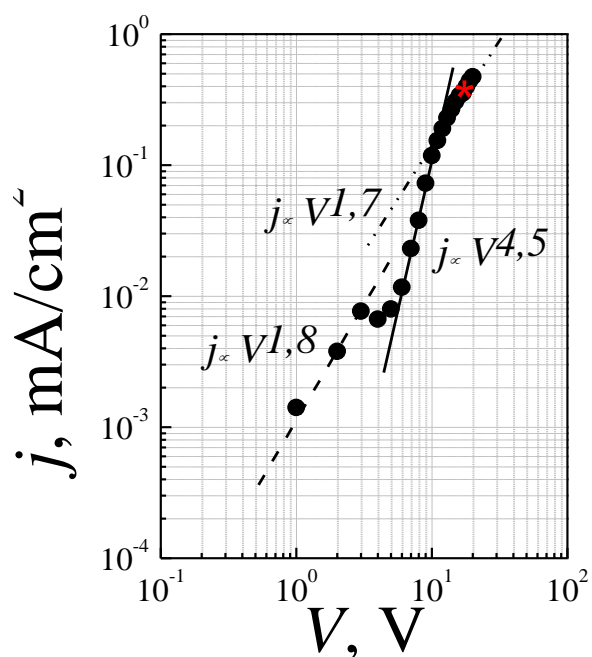
$$j \propto V^r, \quad 2 \leq r \leq 9, \quad (17)$$

čia r – išorinės įtampos V laipsnio rodiklis, priklausantis nuo gaudyklių lygmenų, esančių OLED sluoksniuose, gilumo. Kai $r = 2$, OLED sluoksniai yra be defektų. Didėjant r gaudyklių lygmenys OLED prietaise gilėja.

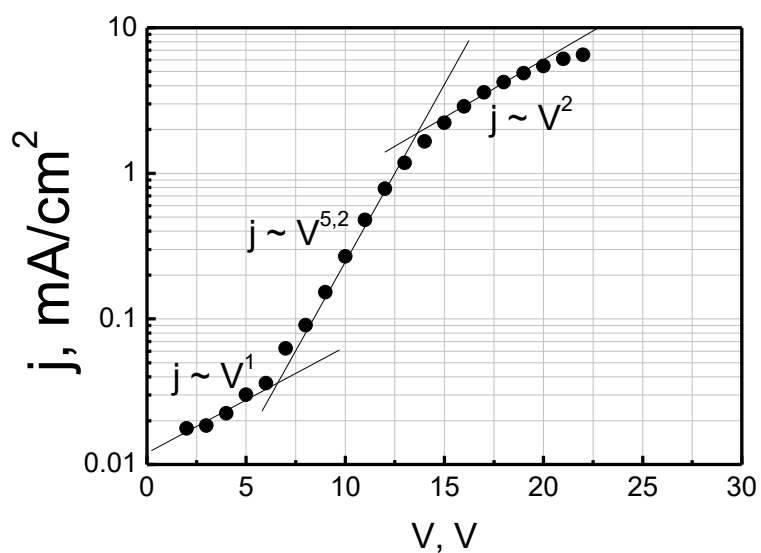
Stipri injekcija į mažo judrio sluoksnius kuria krūvio sankaupą šalia elektrodų. Šie krūvininkai dalinai ekranuoja sąlyčio sritį ir kuria vidinį elektrinį lauką, taip organiniu šviesos diodu gali tekėti stipresnė elektros srovė – pasireiškia vadinamasis dvigubos injekcijos režimas.

OLED prietaiso didelis laidumas ir efektyvi emisija yra nesuderinami, todėl optimizuojant OLED prietaisus labai svarbu parinkti tinkamus pernašos ir emisinius sluoksnius. Šiame darbe tyrinėtų OLED prietaisų detalios struktūros pateiktos 4 skyriuje. Taip pat verta paminėti ir tai, kad šiame darbe buvo tyrinėti OLED prietaisai su ES, kuriuos sudarė tik emisinė medžiaga. Mat taip vadinamos „svečio-šeimininko“ sistemos optimizacijos paieškos kiekvienai emisinei medžiagai sugaištų daug laiko. Šio darbo metu koncentruotasi į spektrines OLED charakteristikas. OLED efektyvumo optimizacija lieka ateities klausimu.

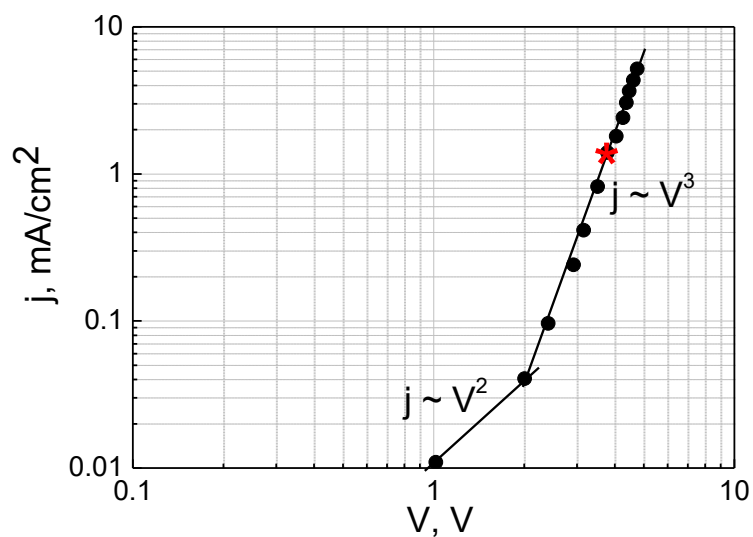
Taigi išmatuotos visų 30 OLED ir 5 hibridinių QD OLED voltamperinės charakteristikos. Keli j - V charakteristikų pavyzdžiai pateikti **61 pav.** – **63 pav.**



61 pav. OLED_5g j - V charakteristika, * pažymėta OLED_5g įtampa, ties kuria šis organinis diodas pradėjo šviesti



62 pav. OLED_22 j - V charakteristika, * pažymėta OLED_22 įtampa, ties kuria šis organinis diodas pradėjo šviesti. Adaptuota pagal [65]

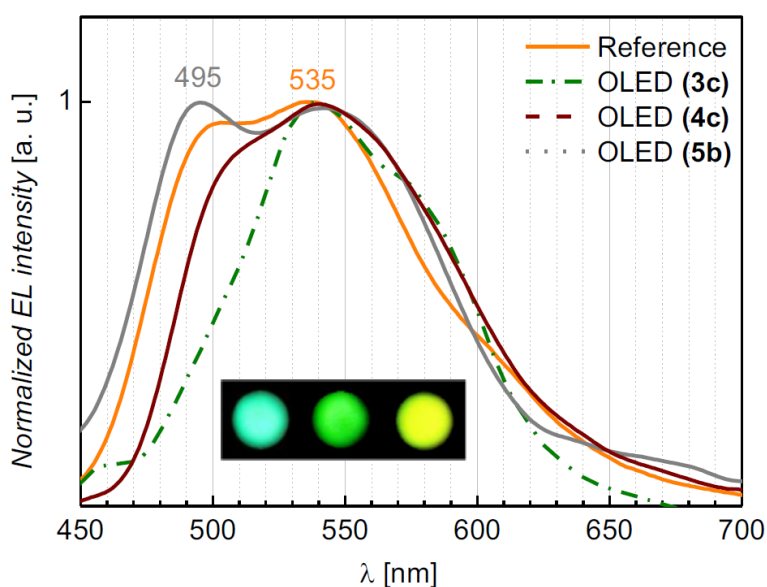


63 pav. QD OLED #3 -Vcharakteristika, * pažymėta QD OLED #3 įtampa, ties kuria šis hibridinis organinis diodas pradėjo šviesti

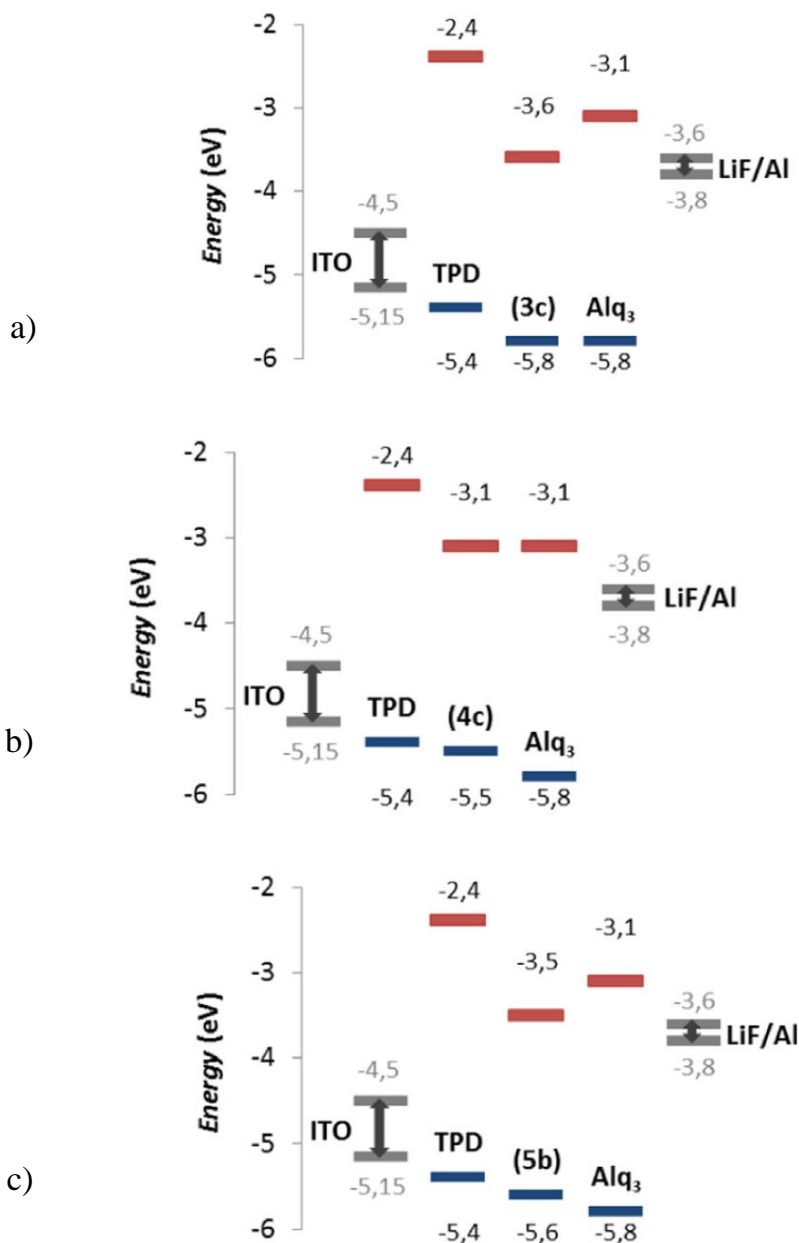
Atvaizduotose j - V charakteristikose dvigubame logaritminiame mastelyje galima išskirti kelis OLED prietaisuose vyraujančius režimus, t.y. omini, dvigubos injekcijos bei gaudyklių lygmenų krūvio ir/ar injekcijos ribojamą režimą.

5. OLED elektroliuminescencija

OLED prietaisų našumas auga kartu su jų darinio sudėtingumu [20]. Taigi pirma, kai tyrinėti chinolino dariniai, buvo pasirinkta ganėtinai paprasta OLED šviestukų struktūra: ITO/TPD(25 nm)/ES/Alq₃(25 nm)/LiF/Al. Čia kaip ES naudotos (3c), (4c) ir (5b) emisinės medžiagos. Tokios sandaros šviesos diodų EL spektrai lyginami su kontrolinio OLED, kurio sandara: ITO/TPD/Alq₃/LiF/Al, EL spektru ir pateikti 64 pav. 65 pav. pavaizduotos šių OLED su ES energinės diagramos.



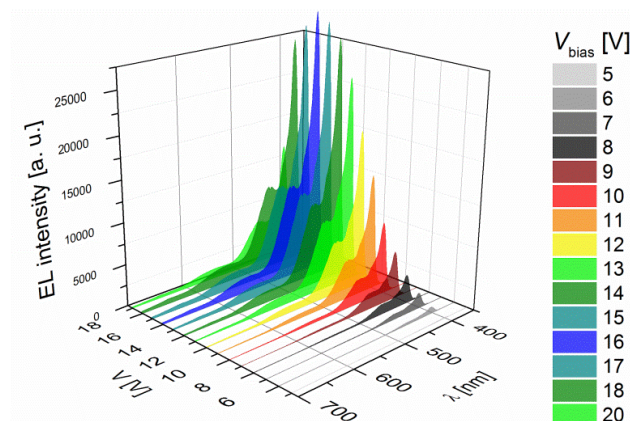
64 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami (3c), (4c) ir (5b) emisiniai chinolino dariniai, ir kontrolinio (*angl.* reference) OLED prietaiso EL spektrai. Adaptuota pagal [64]



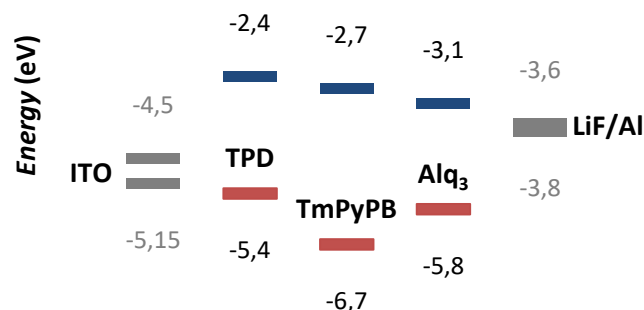
65 pav. OLED prietaisų ITO/TPD/ES/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami (3c), (4c) ir (5b) emisiniai chinolino dariniai, energinės diagramos [64]. Galimos ITO ir LiF/Al Fermi energijų lygmenų vertės adaptuotos pagal [96].

Iš 64 pav. galima pastebėti, kad kontrolinio OLED ir OLED su (3c), (4c) ir (5b) ES spektrai itin mažai skiriasi. Visose struktūrose stebima Alq₃ EL todėl, kad krūvininkams beveik nėra jokio barjero, sukurto tarp ES ir gan efektyviai elektroluminescuojančio Alq₃ sluoksnio (65 pav.). Kad būtų išvengta Alq₃ spinduliuotės, kiti šiame darbe aprašomi OLED prietaisai, kurių ES sudaro chinolino ir 1,8-naftiridino dariniai, buvo formuojami pasitelkiant papildomą

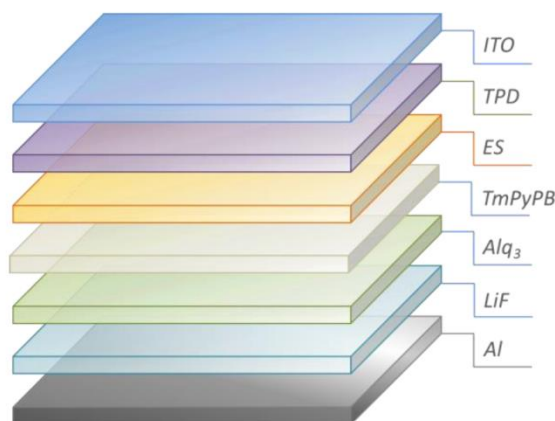
SBS iš TmPyPB medžiagos [97]. TmPyPB medžiagos žemas HOMO energinis lygmuo (vertė nurodyta **2 lentelėje**) sudaro kliūtį injektuotoms skylėms iš ES pabėgti į Alq₃, o nedidelis 0,4 eV barjeras elektronams ateiti iš Al elektrodo per Alq₃ didelės žalos elektronų injeksijai daryti neturėtų. Taigi būsimuose skyreliuose **5.1.** ir **5.2.** bus aptarti OLED, kurių struktūra tokia: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al (**68 pav.**). ES sluoksnį OLED prietaisuose sudaro chinolino arba naftiridino dariniai. Kad būtų įvertinta TPD sluoksnio emisijos įtaka organiniuose šviestukuose, gamintas kontrolinis bandinys, kurio struktūra: ITO/TPD (40 nm)/TmPyPB (40 nm)/Alq₃ (40 nm)/LiF (1 nm)/Al. Jos *EL* spektras ir energinė diagrama vaizduojama **66 pav.** ir **67 pav.** atitinkamai, o kiti parametrai surašyti kito poskyrio **6 lentelėje**.



66 pav. OLED, kurio struktūra: ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, *EL* spektras, esant skirtingoms įtampoms. Adaptuota pagal [65]



67 pav. OLED kontrolinio prietaiso ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al energinė diagrama. Adaptuota pagal [65]



68 pav. OLED prietaisų, kurių ES sudaro naujai sintetinti chinolino ir 1,8-naftiridino dariniai, struktūra. Adaptuota pagal [65]

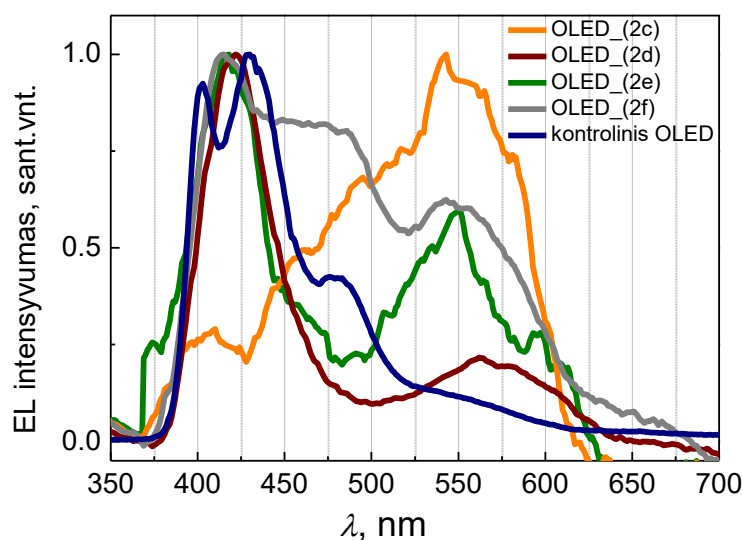
Taip pat **5.3.** skyrelyje aptarsime hibridinius OLED diodus. Jų struktūra: – ITO/TPD/Ir(Fppy)₃/QD/Alq₃/LiF/Al (**13 pav.**). Šiuo atveju papildomas SBS iš TmPyPB medžiagos nenaudojamas, nes skylių blokavimą užtikrina CdS_xSe_{1-x}/ZnS QD sluoksnis (**53 pav.**).

Verta dar kartą paminėti, kad kai kurių OLED *EL* intensyvumas nebuvo didelis, tačiau šio darbo tikslas ir nebuvo pagaminti gerai veikiančius įtaisus, o iširti naujų medžiagų ir struktūrų elektroliuminescencines savybes ir įvertinti, kurios medžiagos bei struktūros turi perspektyvą būti panaudotos organinės optoelektronikos srityje, kurių medžiagų tyrimą perkelti į kitą – OLED efektyvumo gerinimo – etapą. Norint pagaminti efektyvų šviestuką tektų ieškoti tinkamos OLED sluoksnių storių kombinacijos, kad būtų pasiekta krūvininkų injekcijos simetrija, ieškoti tinkamesnių papildomų sluoksnių medžiagų, kad būtų išvengta energinių barjerų, dar labiau išgryninti emisinio sluoksnio medžiagas, kad neliktų priemaišinių energinių lygmenų, būtų išvengta nespindulinės rekombinacijos.

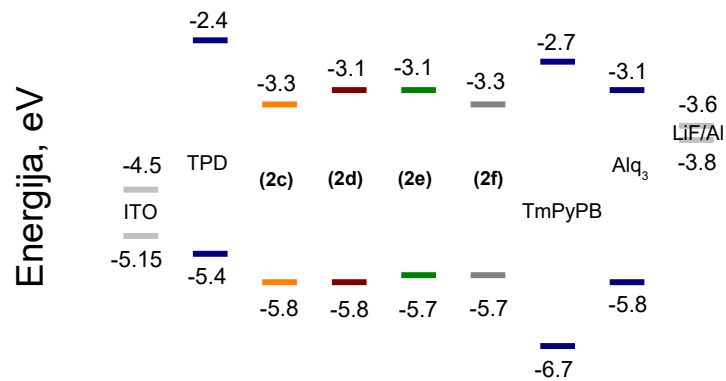
5.1. OLED prietaisų su chinolino dariniais elektroliuminescencija

Prieš gaminant OLED prietaisus labai svarbu įvertinti energijos barjerus, kurie esti kiekviename organiniame šviesos diode. Kuo didesnis energijos

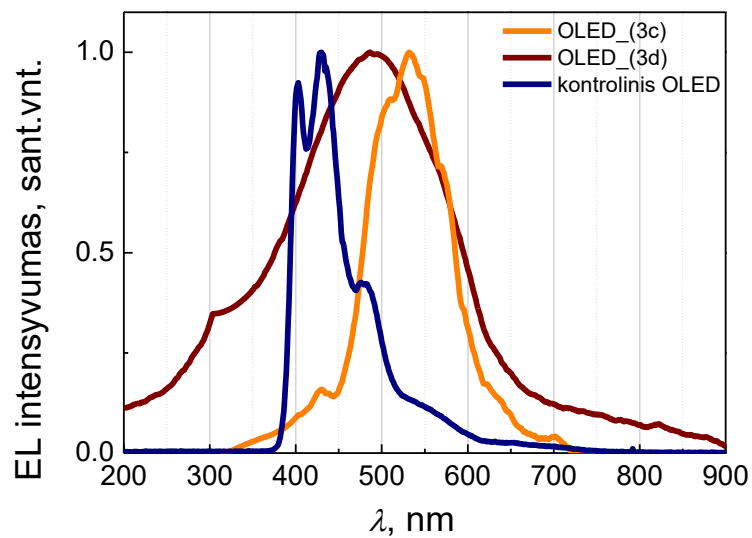
barjeras tarp sluoksnių, tuo didesnės išorinės įtampos reikės jam įveikti, norint, kad krūvininkai rekombinuotų emisiniame sluoksnyje. O tai mažina OLED efektyvumą. Taip pat svarbus parametras yra ES medžiagų sluoksnių fluorescencijos kvantinė išeiga. *QY* matavimai parodė, kad chinolino dariniai mažiau efektyvūs nei 1,8-naftiridino dariniai, be to, kai kurie chinolino dariniai su papildomais organiniais sluoksniais sudaro polikristalinius netvarkius sluoksnius, todėl kai kurių chinolino darinių: **(2a)**, **(2b)**, **(3a)**, **(3b)**, **(4a)** bei **(5a)** pagrindu pagaminti OLED neveikė arba veikė taip blogai, kad jų *EL* spektro nepavyko įrašyti. „Veikiančių“ chinolino darinių pagrindu pagamintų šviesos diodų *EL* spektrai ir energinės diagramos pateikiami **69 pav. – 76 pav.** Kitos OLED charakteristikos pateikiamos **6 lentelėje**.



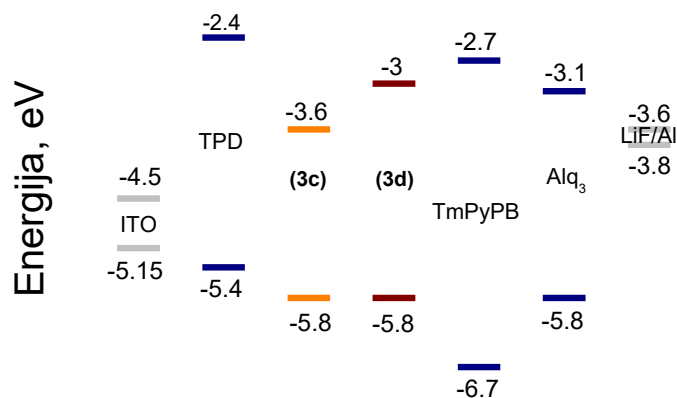
69 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami 2 grupės chinolino dariniai: **(2c)**, **(2d)**, **(2e)**, **(2f)**; *EL* spektrai ir kontrolinio OLED *EL* spektras



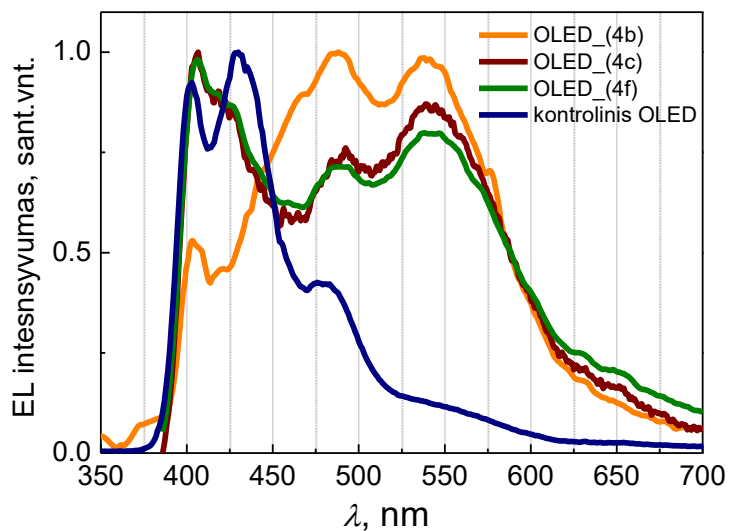
70 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami 2 grupės chinolino dariniai: **(2c)**, **(2d)**, **(2e)**, **(2f)**; energinė diagrama



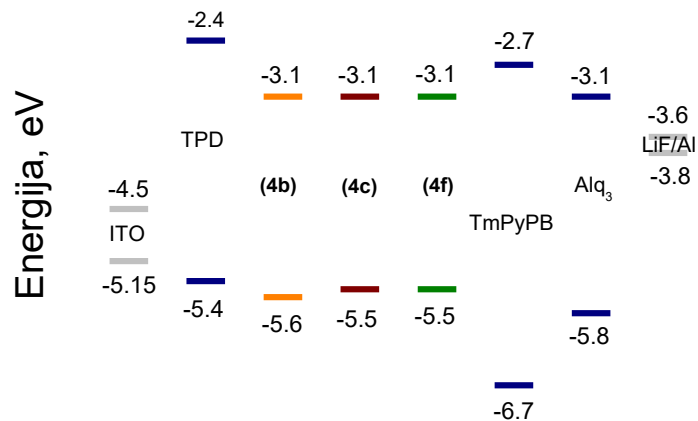
71 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami 3 grupės chinolino dariniai: **(3c)** ir **(3d)**; *EL* spektrai ir kontrolinio OLED *EL* spektras



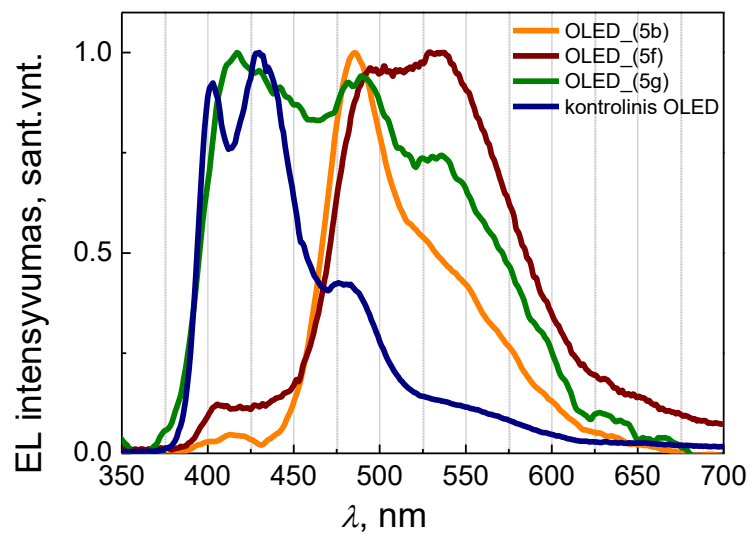
72 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami 3 grupės chinolino dariniai: (3c) ir (3d); energinė diagrama



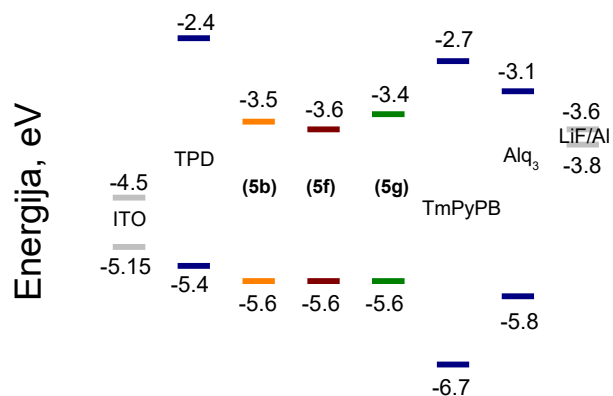
73 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami 4 grupės chinolino dariniai: (4b), (4c) ir (4f); EL spektrai ir kontrolinio OLED EL spektras



74 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami 4 grupės chinolino dariniai: **(4b)**, **(4c)** ir **(4f)**; energinė diagrama








75 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami 4 grupės chinolino dariniai: **(5b)**, **(5f)** ir **(5g)**; *EL* spektrai ir kontrolinio OLED *EL* spektras











76 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami 5 grupės chinolino dariniai: **(5b)**, **(5f)** ir **(5g)**; energinė diagrama

6 lentelė. OLED prietaisų su chinolino dariniais charakteristikos

Prietaiso pavadinimas	d_{ES} , nm	λ_{EL}^{max} , nm	V_{on} , V	EL	CRI	CCT, K	x^c	y^c
kontrolinis	40	403; 456	3		-	-	0,17	0,11
OLED_(2c)	35	545; 496; 404	6		38	-	0,28	0,44
OLED_(2d)	110	422; 562	6		-	-	0,24	0,19
OLED_(2e)	136	417; 545	5		53	11199	0,26	0,31
OLED_(2f)	70	413; 473; 550	7		68	18259	0,24	0,28

6 lentelės tęsinys

OLED_(3c)	50	532	7		44	-	0,29	0,5
OLED_(3d)	28	487	15		75	10282	0,26	0,32
OLED_(4b)	64	487; 538; 404	10		60	9037	0,26	0,36
OLED_(4c)	78	405; 540; 426; 493	9		65	8473	0,27	0,35
OLED_(4f)	50	405; 427; 543; 489	9		71	8627	0,28	0,34
OLED_(5b)	104	485; 549	5		35	-	0,22	0,42
OLED_(5f)	99	533; 495	6		47	-	0,29	0,48
OLED_(5g)	89	417; 490; 535	4		62	20111	0,22	0,29

6 lentelėje d_{ES} - ES storis, λ_{EL}^{max} – bangos ilgiai, ties kuriais stebimi OLED prietaisų intensyviausios *EL* spektrinės smailės, jie surašyti mažėjančia seka, **CRI** – spalvinė atgava, **CCT** – koreliuotoji spalvinė temperatūra, x^c , y^c – spalvų koordinatės.

Aptariant OLED prietaisų energines diagramas, kuriuose kaip ES naudojami chinolino dariniai su atitinkamais pakaitais (OLED_(2c), OLED_(2d), OLED_(2e), OLED_(2f), OLED_(3c), OLED_(3d)), pastebėsime, kad skylėms iš TPD medžiagos esti 0,4 eV-0,3 eV energinis barjeras, o 0,2 eV-

0,1 eV energinį barjerą skylėms stebėsime prietaisuose OLED_(4b), OLED_(4c), OLED_(4f), OLED_(5b), OLED_(5f), OLED_(5g) (**70 pav.**, **72pav.**, **74 pav.**, **76 pav.**). Tuo tarpu elektronai įkrinta į 0,9 eV - 0,7 eV potencialinį šulinį ties TPD riba įveikę TmPyPB medžiagą OLED_(2c), OLED_(2d), OLED_(2e), OLED_(2f), OLED_(4b), OLED_(4c), OLED_(4f) prietaisuose (**70 pav.** ir **74 pav.**), o OLED_(3c), OLED_(5b), OLED_(5f), OLED_(5g) ties TPD riba stebimas 1,2 eV - 1 eV potencialinis šulinys (**72 pav.** ir **76 pav.**). Išimtis šiuo atveju yra ES su chinolino dariniais (**3d**) – elektronai įkrinta į 0,6 eV šulinį (**72 pav.**).

Palyginus **69 pav.** pateiktus OLED prietaisų su ES naudojamais 2 grupės chinolino dariniais su chloro pakaitais *EL* spektrus su kontrolinio OLED *EL* spektru, matome, kad visuose OLED prietaisuose esti TPD spinduliuotė, o chinolino darinių su chloro pakaitais charakteringos spinduliuotės intensyvumas *EL* spektruose tiesiogiai susijęs su *QY* verte (**3 lentelė**). Išimtis šiuo atveju yra OLED_(2c) (medžiagos (**2c**) tirpale *QY* = 6% ir sluoksnyje *QY* = 1%) palyginus su OLED_(2f) (medžiagos (**2f**) tirpale *QY* = 12% ir sluoksnyje *QY* = 0,5%). Taigi *EL* savybėms įtakos turi ir OLED prietaisų ES ir kitų sluoksnių pakavimosi savybės. Šiuo atveju (**2f**) medžiagos polinkis kristalizuotis (**17 pav.**) lemia prastesnę ES pakavimąsi kitų sluoksnių atžvilgiu ir blogina eksitonų rekombinaciją ES. Taigi Cl buvimas skirtingose molekulių padėtyse ((**2c**) atveju Cl para pozicijoje, (**2f**) atveju Cl meta pozicijoje (**1 lentelė**)) lemia molekulių erdvinį išsidėstymą ir sluoksnių pakavimosi subtilybes bei *EL* savybes. Verta paminėti ir tai, kad charakteringos 2 grupės chinolino dariniams *EL* smailės ties tam tikrais bangų ilgiais sutampa su *PL* smailėmis chloroformo tirpale (**44 pav. (a)**, **69 pav.**). Tai dar kartą įrodo, kad ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al prietaisuose 2 grupės chinolino darinių pagrindu elektroliuminescuoja tiek TPD, tiek ES medžiagos.

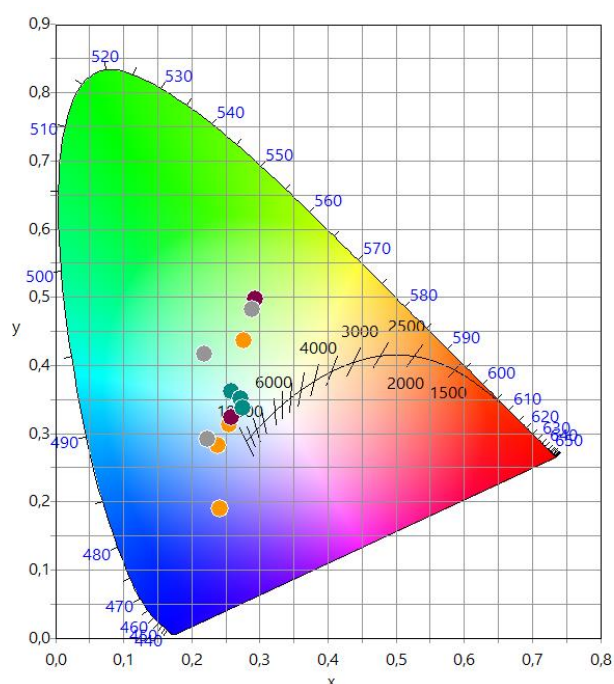
Kalbant apie OLED su 3 grupės chinolino dariniais verta išskirti medžiagą (**3c**), kurios *PL QY* tirpale vertė siekė 50%, o sluoksnyje - 5% (**3 lentelė**). Tokia kv. išeigos vertė bei 1,2 eV barjeras į TPD medžiagą iš ES

užtikrina, kad išnyksta TPD liuminescencijos komponentė *EL* spektre (**71 pav.**) ir didžiaja dalimi elektroliuminescuoja tik (**3c**) medžiaga paremtas sluoksniš.

OLED *EL* spektrai su 4 grupės chinolino dariniais pateikti **73 pav.** Nors šiuose OLED prietaisuose elektronai įkrinta į panašius potencinius šulinius kaip ir 2 grupės chinolino dariniais paremtų šviesos diodų atveju (**70 pav.**, **72 pav.**), tačiau iš esmės skiriasi 4 grupės chinolino darinių kv. išeigų vertės – jos kelis kartus didesnės nei 2 grupės chinolino darinių *QY* (**3 lentelė**) ir didėja didėjant molekulės konjugacijai bei siekia ~5% sluoksnyje. Didesnės nei 2 grupės chinolino darinių atveju *QY* vertės užtikrina gan intensyvios, esančios ties ~ 550 nm bangos ilgiu, *EL* smailės atsiradimą. Ši *EL* smailė paklaidų ribose sutampa su 4 grupės chinolino darinių sluoksnių *PL* spektrų smailėmis. Jeigu 4 grupės chinolino dariniais paremtų OLED *EL* spektrus lygintume su kontrolinio OLED *EL* spektru, pamatytume, jog šių šviesos diodų *EL* spektruose neišvengsime TPD *EL*, tačiau didėjant 4 grupės chinolino darinių *QY* intensyvėja *EL* ties bangos ilgiais, kurie prilyginami ~ 550 nm.

Iš **75 pav.** pavaizduotųjų 5 grupės chinolino darinių pagrindu pagamintų OLED *EL* spektrų matome, kad, didėjant sluoksnių *QY* vertei (**3 lentelė**) atitinkamai iš eilės (**5g**) (*QY* = 4%), (**5f**) (*QY* = 5%) ir (**5b**) (*QY* = 10%) medžiagoms, auga *EL* smailės ties bangos ilgiais, susijusiais su 5 grupės chinolino darinių liuminescencija. Pati didžiausia TPD spinduliuotė stebima OLED_(5g), mažesnė TPD *EL* dalis pastebėta OLED_(5f) *EL* spektre, na o OLED_(5b) *EL* spektre stebima tik (**5b**) medžiagos *EL* (šios medžiagos tiek *EL*, tiek *PL* spektrai sutampa (žr. **75 pav.** ir **44 pav. (d)**, **46 pav.**). Kad *EL* savybėms įtakos turi ir OLED prietaisų ES sluoksnių pakavimosi savybės galime įsitikinti dar kartą nagrinėdami panašios kv. išeigos (**5b**) ir (**5f**) medžiagų chemines struktūrines formules. (**5b**) medžiagos atveju NH₂ pakaitą turime meta pozicijoje, o (**5f**) medžiagos atveju NH₂ pakaitas esti orto pozicijoje (**1 lentelė**). Taigi (**5f**) molekulė plokštesnė, linkusi su kaimynėmis sudaryti kristalitus (**20 pav.**), todėl OLED_(5f) prietaise daro įtakos papildomiems sluoksniams ir taip prastina eksitonų rekombinaciją emisiniame (**5f**) medžiagos sluoksnyje.

Apžvelgiant visų tirtų prietaisų *EL* spektrus (69 pav., 71 pav., 73 pav. ir 75 pav.) ir kitas charakteristikas (6 lentelė, 77 pav.) galime teigti, kad OLED, paremti chinolino dariniais su chloro šonine grupe, elektroliuminescavo mėlynoje regimojo spektro srityje. OLED, paremti chinolino dariniais su amino pakaitais, skleidė šviesą žaliojoje regimojo spektro srityje. Tuo tarpu OLED, paremti imunofosforano pakaitais, dėl parazitinės TPD spinduliuotės skleidė artimą baltai šviesą.



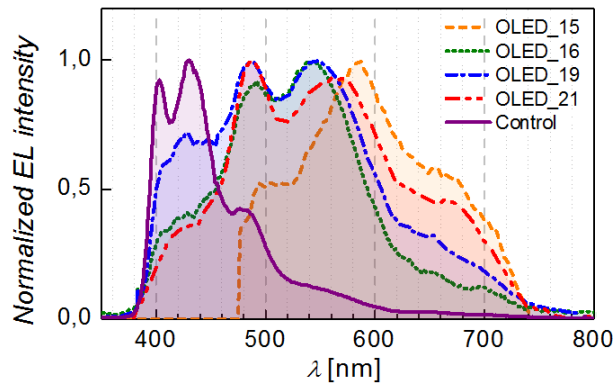
77 pav. OLED prietaisų, paremtų chinolino dariniais, CIE diagrama. Oranžiniai rutuliukai žymi šviečiančių OLED su chinolino dariniais su Cl pakaitais spalvių koordinatas, bordiniai rutuliukai – OLED su chinolino dariniais su tetrazolo pakaitais spalvių koordinatas, žali rutuliukai - OLED su chinolino dariniais su imunofosforano pakaitais spalvių koordinatas, pilki rutuliukai - OLED su chinolino dariniais su amino pakaitais spalvių koordinatas

Taigi galime daryti išvadą, kad chinolino dariniais paremtų OLED platus *EL* spektras priklauso nuo chinolino darinių sluoksnių *QY* ir TPD elektroliuminescencijos. TPD medžiaga linkusi laikui bėgant kristalizuotis [98] – taip mažinama organinio šviesos diodo gyvavimo trukmė ir keičiama OLED *EL* spektro dedamųjų įtaka. Todėl chinolino dariniais paremtų OLED prietaisų

EL spektras bus nestabilus, *CRI* vertės nuolat kis, o tai yra didelis trūkumas gaminant plataus spektro šviesos diodus.

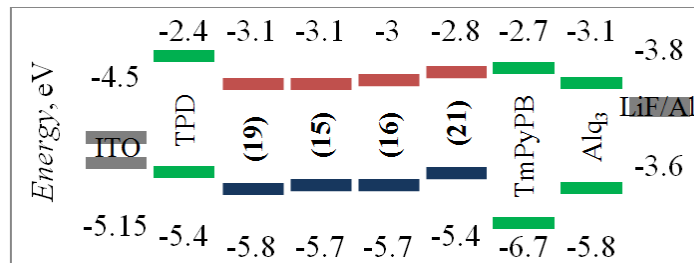
5.2. OLED prietaisų su 1,8-naftiridino dariniais elektroliuminescencija

Kaip ir prieš tai buvusiuoju atveju 1,8-naftiridino dariniais paremiems OLED prietaisams įrašyti *EL* spektrai (78 pav., 80 pav., 82 pav.), įvertinti energijos barjerai skylėms ir elektronams (žr. organinių šviesos diodų energines diagramas 79 pav., 81 pav., 83 pav.) ir nubrėžta CIE diagrama (84 pav.), o kiti OLED parametrai surašyti 7 lentelėje.

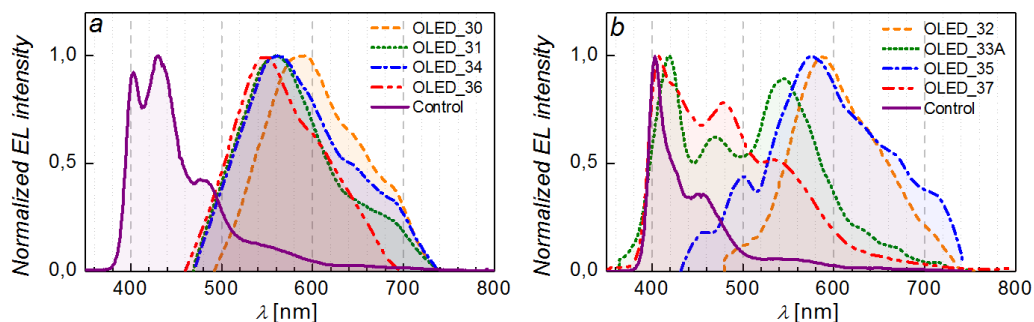


78 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra:

ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami dubleks grupės 1,8-naftiridino dariniai: (15), (16), (19) ir (21); *EL* spektrai ir kontrolinio OLED *EL* spektras. Adaptuota pagal [65]



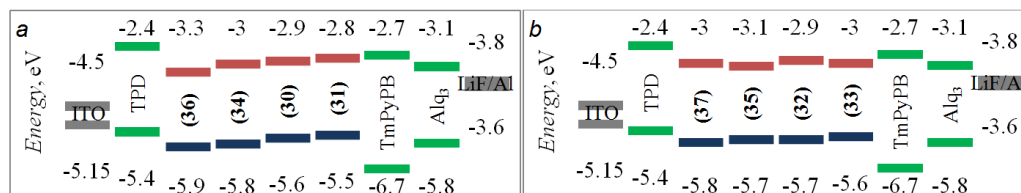
79 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami dubleks grupės 1,8-naftiridino dariniai: (15), (16), (19) ir (21); energinė diagrama. Adaptuota pagal [65]



80 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra:

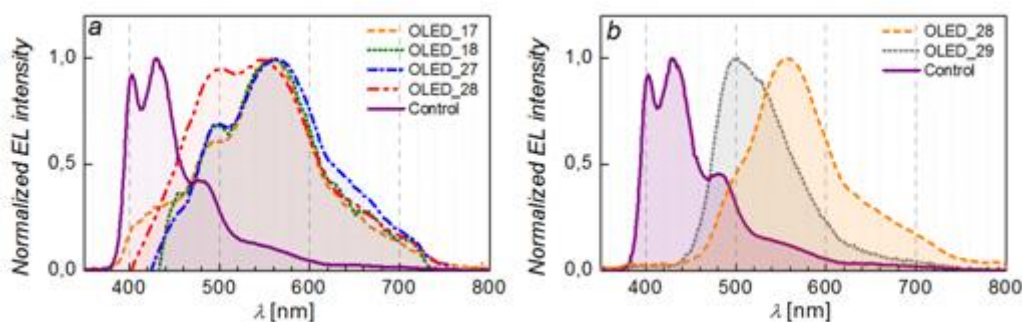
ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami: **a)** dioksi grupės 1,8-naftiridino dariniai: **(30)**, **(31)**, **(34)** ir **(36)**, **b)** ditio grupės 1,8-naftiridino dariniai: **(32)**, **(33)**, **(35)** ir **(37)**; *EL* spektrai ir kontrolinio OLED *EL* spektras.

Adaptuota pagal [65]

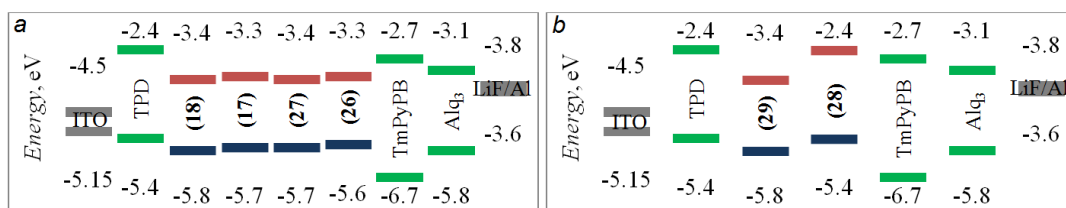


81 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra:

ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami: **a)** dioksi grupės 1,8-naftiridino dariniai: **(30)**, **(31)**, **(34)** ir **(36)**, **b)** ditio grupės 1,8-naftiridino dariniai: **(32)**, **(33)**, **(35)** ir **(37)**; energinės diagramos. Adaptuota pagal [65]













82 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami: **a)** okso grupės 1,8-naftiridino dariniai: **(17)**, **(18)**, **(27)** ir **(28)**, **b)** kamparo grupės 1,8-naftiridino dariniai: **(28)** ir **(29)**; *EL* spektrai ir kontrolinio OLED *EL* spektras. Adaptuota pagal [65]












83 pav. OLED prietaisų, kurių struktūra: ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, kai ES naudojami: **a**) okso grupės 1,8-naftiridino dariniai: **(17)**, **(19)**, **(27)** ir **(28)**, **b**) kamparo grupės 1,8-naftiridino dariniai: **(28)** ir **(29)**; energinės diagramos. Adaptuota pagal [65]

7 lentelė. OLED prietaisų su 1,8-naftiridino dariniais charakteristikos. Adaptuota pagal [65]

Prietaiso pavadinimas	d_{ES} , nm	λ_{EL}^{max} , nm	V_{on} , V	EL	CRI	CCT, K	x^c	y^c
OLED_15	25	584, 655, 494	6		12	3577	0,44	0,50
OLED_16	20	542, 489, 415	4		69	8157	0,27	0,38
OLED_19	30	546, 487, 428	5		78	8764	0,27	0,34
OLED_21	30	488, 542, 664, 420	2		75	6573	0,31	0,37
OLED_30	60	570, 632	10		51	2930	0,49	0,50
OLED_31	40	560, 496	13		40	-	0,42	0,54
OLED_34	25	548, 571	15		6	3939	0,43	0,53
OLED_36	10	550	12		46	-	0,40	0,54
OLED_32	40	588, 654	8		49	2822	0,49	0,49
OLED_33A	40	419, 548, 470	6		61	7996	0,28	0,36

7 lentelės tęsinys

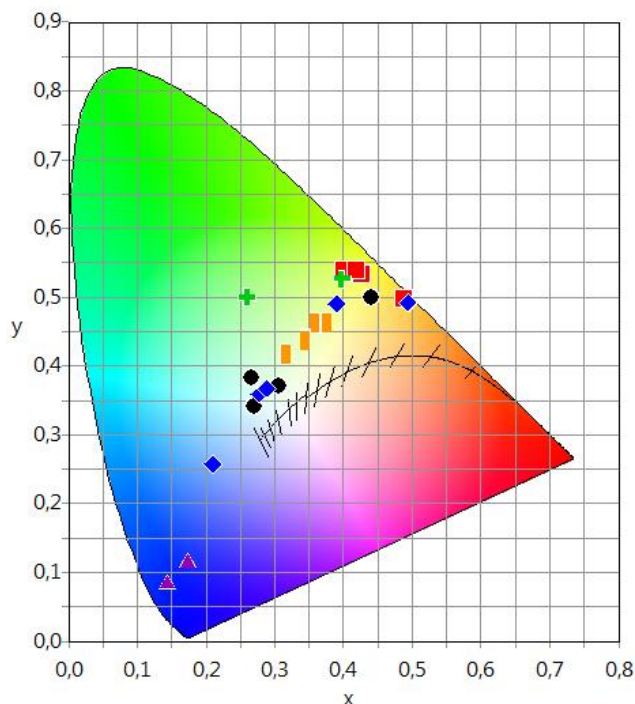
OLED_33B	20	405, 558, 442, 502	4		62	7328	0,29	0,37
OLED_35	20	575, 500	10		67	4368	0,39	0,49
OLED_37	20	556, 493, 428	8		-	-	0,21	0,26
OLED_17	50	557, 492, 428	14		63	5190	0,35	0,44
OLED_18	30	561, 496	8		61	4898	0,36	0,46
OLED_26	30	564, 499	7		66	4544	0,38	0,46
OLED_27	20	548, 500	6		68	5993	0,32	0,42
OLED_28	60	558, 500	4		49	-	0,40	0,53
OLED_29	40	500, 528	5		37	-	0,26	0,50

7 lentelėje d_{ES} - ES storis, λ_{EL}^{max} – bangos ilgiai, ties kuriais stebimi OLED prietaisų intensyviausios EL spektrinės smailės, jos surašytos mažėjančia seka, **CRI** – spalvinė atgava, **CCT** – koreliuotoji spalvinė temperatūra, x^c , y^c – spalvių koordinatės.

Aptariant OLED prietaisų energines diagramas, kuriuose kaip ES naudojami 1,8-naftiridino dariniai su atitinkamais pakaitais, pastebėsime, kad, išskyrus 0 eV energinį barjerą skylėms iš TPD medžiagos prietaisuose OLED_21 ir OLED_28, visuose kituose organiniuose dioduose skylėms iš TPD medžiagos esti 0,1 eV-0,5 eV energinis barjeras (**79 pav.**, **81 pav.**, **83 pav.**). Tuo tarpu elektronai įkrinta į 0,1 eV - 0,7 eV potencialinį šulinį ties TPD riba įveikę TmPyPB medžiagą visuose 1,8-naftiridino darinių OLED prietaisuose (**79 pav.**, **81 pav.**, **83 pav.**), išskyrus OLED_28, kur stebimas 0,3 eV potencialinis šulinys ties TPD riba (**83 pav.**).

Aptariant *EL* spektrų (78 pav., 80 pav., 82 pav., 7 lentelė ir 84 pav.) charakteristikas 1,8-naftiridino darinių pagrindu gamintiems OLED prietaisams, matome, kad šviečiančių OLED spektrai apima daugelį regimosios spinduliuotės spalvų:

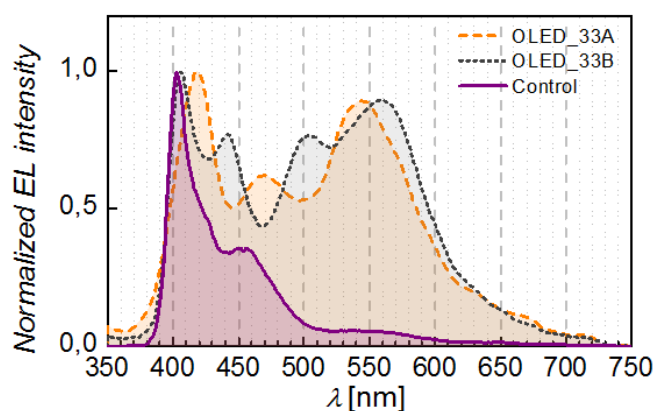
- dubleks grupės OLED (OLED_16, OLED_19 ir OLED_21) spinduliuo šaltai ir šiltai baltą spalvą,
- dioksi grupės OLED (OLED_31, OLED_34 ir OLED_36) – žalia,
- ditio grupės OLED (OLED_33, OLED_35 ir OLED_37) – geltoną,
- okso grupės OLED (OLED_17, OLED_18 ir OLED_26, OLED_27) – žalsvą artimą baltai,
- kamparo grupės OLED – salotinę (OLED_28) ir mėlynai žalia (OLED_29),
- mažiausių molekulių iš skirtingų grupių OLED (OLED_15, OLED_30 ir OLED_32) – oranžinę-raudoną spalvas.



84 pav. OLED prietaisų, paremtų 1,8-naftiridino dariniais, CIE diagrama. Violetiniai trikampiai žymi kontrolinių OLED spalvių koordinates, juodi rombai - OLED su 1,8-naftiridino dariniais su dubleks pakaitais spalvių koordinates, raudoni kvadratai – OLED su 1,8-naftiridino dariniais su dioksi pakaitais spalvių koordinates, mėlyni rombai- OLED su 1,8-naftiridino dariniais su ditio pakaitais spalvių koordinates, oranžiniai stačiakampiai - OLED su 1,8-naftiridino dariniais su okso pakaitais spalvių koordinates, žali kryžiuokai - OLED su 1,8-naftiridino dariniais su kamparo pakaitais spalvių koordinates. Adaptuota pagal [65]

Svarbu *EL* spektruose pastebėti ir tai, kad kiekvienos 1,8-naftiridino darinių su skirtingais pakaitais grupės mažiausiosios molekulės: **(15)**, **(17)**, **(28)**, **(30)** ir **(32)**; turi ganėtinai plokščią struktūrą (**1 lentelė**) lyginant su didesniaisiais 1,8-naftiridino dariniais ir tankiau pakuojasi emisiniame sluoksnyje. Tokiu būdu sąveikos atstumas mažiesiems 1,8-naftiridino mažėja ir mažinama visos ES sistemos energija [81]. Taigi lyginant mažosiomis molekulėmis paremtų OLED *EL* spektrus su OLED, paremtų didžiaisiais 1,8-naftiridino dariniais, *EL* spektrais stebimas batochrominis poslinkis (**78 pav.**, **80 pav.**, **82 pav.**).

Toliau plačiau aptarsime plataus spektro spinduliuotę, gaunamą kai OLED prietaise naudojami 1,8-naftiridino dubleks dariniai. Lyginant su chinolino dariniais 1,8-naftiridino darinių *QY* didesnė tiek sluoksniuose, tiek tirpaluose ir tai iš karto mažina TPD spinduliuotės dedamąsias (**78 pav.**) bei didina tikimybę injektuotiesiems krūvininkams rekombinuoti ES. Verta paminėti ir tai, kad 1,8-naftiridino dubleks dariniai nėra plokščios struktūros molekulės (**51 pav.**), nes per molekulės vidurį turi erdvėje pasiskirsčiusį biciklinį fragmentą. Taigi šios molekulės turi būdingą erdvinę „V“ formą. Būtent ši forma ir jos įvairios konfigūracijos keičia ES molekulių išsidėstymo ypatybes ir gali leisti rasti mažesnės energijos tarpsluoksninėms sužadintosioms būsenoms tarp TPD sluoksnio ir ES [99]: stebima ties ~ 660 nm atsiradusi spinduliuotė, kuri (įvertinus galimą išmatuotojo ES LUMO_{opt} ~0,5 eV paklaidą) atitinka šuolį tarp ES sluoksnio LUMO lygmens ir TPD sluoksnio HOMO lygmens. Dėl šio galimai egzistuojančio fenomeno OLED₁₆, OLED₁₉ ir OLED₂₁ prietaisuose stebima artima baltai *EL*.



85 pav. OLED prietaisų (OLED_{33A} ir OLED_{33B}), kai keičiamas ES storis (40 nm ir 20nm atitinkamai); *EL* spektrai ir kontrolinio OLED *EL* spektras. Adaptuota pagal [65]

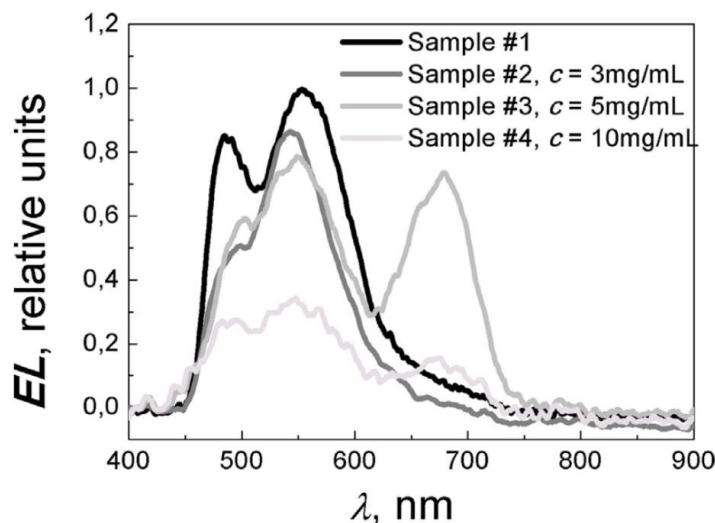
Taip pat buvo pabandyta pakeisti ES storį OLED struktūrose. Medžiaga (**33**) pasirinkta dėl to, kad spinduliuavo geltoną šviesą plačiame regimosios šviesos diapazone (OLED_{33A}, kai $d_{ES} = 40$ nm). Mažinant šia medžiaga paremtą OLED ES storį (OLED_{33B}, kai $d_{ES} = 20$ nm) buvo tikėtasi gauti baltą regimosios srities spinduliuotę. Kaip matome iš **85 pav.** atsirado ketvirtasis *EL*

pikas, o kiti OLED_33B *EL* pikai pasislinko. Spektrinis pikas ties 470 nm, kuris atitinka (33) medžiagos E_{g_opt} (4 lentelė), OLED_33B *EL* spektre išnyko, o tai reiškia, kad *EL* OLED_33B atveju vis didesnę įtaką daro ne ES sluoksnio, o tarpfluoksninės sužadintosios būsenos. Taip pat OLED_33B *EL* spektre stebime padidėjusią TPD *EL* įtaką (83 pav.) dėl vidinio elektrinio lauko persiskirstymo organiniame šviesos diode pakitus ES storiui.

Taigi 1,8-naftiridino medžiagų ES paremtų OLED prietaisų *EL* charakteristikos priklauso ne tik nuo ES esančių molekulių cheminės struktūros, nuo molekulių struktūrų išsidėstymo bei nuo sluoksnio pakavimosi savybių, kurias lemia prieš tai minėtosios molekulių ypatybės, bet ir nuo galimai susidariusių tarpfluoksninių sužadintųjų būsenų. Kontroliuojant molekulinę struktūrą ir ES storius, galime pasiekti OLED *EL* reikiamame spektriniame diapazone ir turėti plataus spektro spinduliuotę.

5.3. Hibridinių organinių šviesos diodų elektroluminescencija

Dar vienas būdas gauti plataus spektro spinduliuotę – gaminti hibridinius OLED prietaisus įterpiant kv. taškų sluoksnį. Kaip aptarta 4.3.3. skyrelyje, plataus spektro spinduliuotę hibridinio tipo struktūrose (ITO/TPD/Ir(Fppy)₃/QD/Alq₃/LiF/Al) lemia neįsotintas Förster energijos pernašos mechanizmas tarp Ir(Fppy)₃ emisinės medžiagos ir CdS_xSe_{1-x}/ZnS QD, emituojančių raudonojoje regimojo spektro srityje. 86 pav. pavaizduoti hibridinių OLED ir atraminio OLED prietaisų *EL* spektrai, o 87 pav. šių hibridinių prietaisų CIE diagrama ir spalvinės atgavos indeksai CRI.

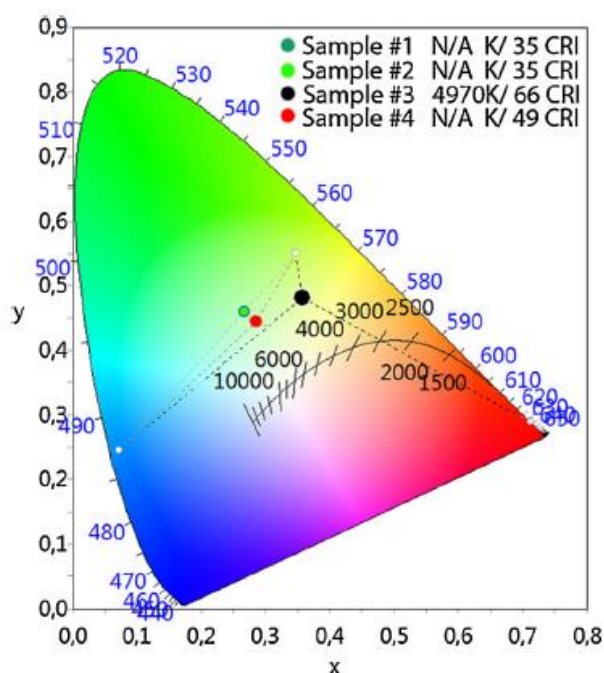


86 pav. Hibridinių OLED prietaisų su skirtingomis QD

koncentracijomis ($c = 3 \text{ mg/mL}$, 5 mg/mL , 10 mg/mL toluene) *EL* spektrai (#2, #3, #4) ir OLED ITO/Ir(Fppy)₃/Alq₃/LiF/Al (#1) *EL* spektras. Adaptuota pagal [63]

Pirma pagamintas ITO/Ir(Fppy)₃/Alq₃/LiF/Al (#1) OLED prietaisas, kad žinotume, kurioje spektro srityje emituoja ES sudarytas iš Ir(Fppy)₃ medžiagos. Matome, kad elektroluminescuoja daugiausiai ES, nes šio šviestuko *EL* spektro smailės sutampa su Ir(Fppy)₃ medžiagos sluoksnio *PL* spektro smailėmis (**55 pav.**). Jeigu elektroluminescuotų intensyviai Alq₃ sluoksnis neišvengtume *EL* spektre smailės ties 535 nm [64, 100] (**64 pav.**). Kaip matyti iš **86 pav.**, Ir(Fppy)₃ *EL* spektro rėžiai yra gana platūs: 450 nm – 750 nm, tačiau spinduliuotė 620 nm – 700 nm srityje labai maža. Taigi užliejus ant ES iš Ir(Fppy)₃ medžiagos papildomą QD sluoksnį, mes galime stebėti, kaip kinta *EL* spektrai hibridiniams QD OLED prietaisams. Atsižvelgiant į **86 pav.** pastebėsime, kad nors QD OLED su kv. taškų emisiniu sluoksniu, pagamintu iš $c = 20 \text{ mg/mL}$ toluene tirpalo, matėme didžiausią QD taškų įtaką *PL* spektrui (**54 pav.**) *EL* spektro registruoti nepavyko. Taip atsitiko todėl, kad tokios koncentracijos QD formavo per storą QD sluoksnį ir skylės bei elektronai buvo pagauti skirtingų kv. taškų, tad nevyko jokia spindulinė rekombinacija. Esant labai mažai QD koncentracijai ($c = 3 \text{ mg/mL}$ toluene), kv. taškų yra per maža, kad juose vyktų efektyvi spindulinė

rekombinacija ir kv. taškai neformuoja vienalyčio sluoksnio – *EL* spektre nematoma jokios QD *EL* dedamosios (**86 pav. #2**). Kuomet QD koncentracija ($c = 5 \text{ mg/mL}$ toluene) didinama pradeda formuotis tolygus kv. taškų sluoksnis ir išpildoma sąlyga krūvininkams susitikti ir rekombinuoti viename iš kv. taškų spinduliniu būdu bei neįsotinta Förster energijos perdavimo sąlyga (**86 pav. #3**). Tačiau kaip minėta anksčiau, didinant QD koncentraciją tirpale, liejamas kv. taškų sluoksnis greitai gali tapti per didelis ir netolygus ir dėl to hibridinio QD OLED prietaiso *EL* mažės tiek raudonoje, tiek mėlynojoje – žaliojoje regimojo spektro srityse (**86 pav. #4**). Taigi nors kaip rodo QD OLED *PL* spektrai (**54 pav.**), didinant QD koncentraciją *PL* intensyvumas QD lemiamoje raudonojoje srityje didėja, tačiau formuojant QD OLED, kuriame vyksta elektriniai sužadainimai labai svarbu tampa ne tik QD ir emisinio sluoksnio sužadainimo mechanizmai, tačiau ir QD sluoksnio kokybė.



87 pav. Hibridinių OLED prietaisų (#2, #3, #4) su skirtingomis QD koncentracijomis ($c = 3 \text{ mg/mL}$, 5 mg/mL , 10 mg/mL toluene) spalvių koordinatės ir OLED ITO/Ir(Fppy)₃/Alq₃/LiF/Al (#1) spalvių koordinatės bei spalvinės atgavo koeficientai. Adaptuota pagal [63]

Taigi įrodėme, kad hibridinėse struktūrose, kurios remiasi organinės emisinės medžiagos $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ emisija ir $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ kv. taškų emisija dėl neįsotintos Förster energijos pernašos bei dalinės krūvininkų rekombinacijos kv. taškuose, galima plataus regimojo spektro *EL*. Optimalias tokio tipo hibridinių prietaisų *EL* savybes lemia tinkamai parinktos organinio emisinio ir kv. taškų sluoksnio medžiagų struktūros ypatybės bei iš tinkamos koncentracijos tirpalo liejamo QD taškų sluoksnio plevėdaros savybės.

6. Išvados ir pagrindiniai rezultatai

Šiame darbe buvo ištirta dviejų grupių medžiagų: chinolino ir 1,8-naftiridino darinių, - bei Ir(Fppy)₃ fotoluminescencijos, sugerties ir jonizacinio potencialo savybės. Pagaminti chinolino ir 1,8-naftirididono pagrindu veikiantys OLED prietaisai, bei hibridiniai QD OLED prietaisai, kurie veikė dviejų emisinių sluoksnių: Ir(Fppy)₃ ir CdS_xSe_{1-x}/ZnS kv. taškų, pagrindu. Apibendrinus prieita tokių pagrindinių išvadų:

- Pastebėta, kad visose chinolino molekulių grupėse keičiant pakaitus tokia tvarka: amino pakaitas, tetrazolo pakaitas, imunofosforano pakaitas, chloro pakaitas, - E_{g_opt} didėja. Papildomi benzeno žiedai molekulėse lėmė E_{g_opt} mažėjimą ir su tuo susijusį sugerties ir liuminescencijos spektrų slinkimą į trumpabangiškesnių energijų pusę.

- OLED prietaisams emisinis sluoksnis turi pasižymėti gan didele sluoksnio kvantine išeiga. Iš tirtųjų chinolino darinių didžiausią QY, siekiančią 10%, turėjo (**5b**) medžiaga. Dauguma tetrazolo grupės medžiagų liuminescavo labai prastai išskyrus (**3c**) medžiagą (sluosknio QY = 5%). Amino grupės medžiagų QY siekė 4% - 10%, o chloro ir iminofosforano grupių chinolino darinių liuminescencinės savybės buvo prasčiausios.

- Panaudojus emisinius chinolino darinius (**2c**), (**2d**), (**2e**), (**2f**) ir (**3c**), (**5b**), (**5f**) ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al struktūroje gauta EL mėlynojoje ir žaliojoje regimojo spektro srityje atitinkamai. Panaudojus emisinius chinolino darinius (**3d**), (**4b**), (**4c**), (**4f**) ir (**5g**) ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al OLED struktūroje gauta plataus EL spektro spinduliuotė dėl TPD elektroluminescencijos. TPD medžiaga kristalizuojasi – taip mažinama organinio šviesos diodo gyvavimo trukmė ir keičiama OLED EL spektro dedamųjų, ypač TPD dedamosios, įtaka. Todėl chinolino dariniais paremtų OLED prietaisų EL spektras bus nestabilus, CRI vertės nuolat kis, o tai yra didelis trūkumas gaminant plataus spektro šviesos diodus.

- 1,8-naftiridino dariniuose keičiant biciklo[3,3,1]nonano, biciklo[3,3,0]oktano, kamparo pakaitus galima gauti plačiuose energijų režiuose

kintančias HOMO ir LUMO_{opt} vertes: $E_{\text{HOMO}} = [-5,9; -5,4]$ eV, $E_{\text{LUMO}} = [-3,4; -2,4]$ eV bei optinį draustinį energijų tarpą, $E_{\text{g_opt}} = [2,3; 3]$ eV. Molekulių **(18)**, **(36)** ir **(37)**, kurių π konjuguota sistema buvo ilgiausia jų grupėje, *PL QY* siekė 11%, 6% ir 14% atitinkamai.

- Panaudojus 1,8-naftiridino emisines medžiagas su prijungta dioksi grupe (**(31)**, **(34)**, **(36)**) OLED elektroluminescencija pasireiškė žalioje, ditio (**(32)**, **(33)**, **(35)**) - geltonoje, okso (**(17)**, **(18)**, **(26)**, **(27)**) - žalsvoje, su kamparu (**(28)** ir **(29)**) - žalioje/salotinėje regimosios spinduliuotės spektrinėje dalyje.

- Platus *EL* spektras ITO/TPD/ES/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al OLED prietaisuose galėjo atsirasti dėl emisiniame sluoksnyje naudojamų didžiųjų dvipusių „V“ formos 1,8-naftiridino darinių (**(16)**, **(19)**, **(21)**) spindulinės rekombinacijos ir dėl rekombinacijos TPD/ES tarp sluoksnyje bei TPD sluoksnyje.

- Chinolino ir 1,8-naftiridino dariniai tirpūs toluene, todėl negali būti chemiškai suderinti su papildomu liejamu emisiniu CdS_xSe_{1-x}/ZnS kv. taškų sluoksniu plataus spektro *EL* hibridiniams QD OLED gauti.

- Emisinio organinio sluoksnio iš Ir(Fppy)₃ medžiagos, netirpios toluene, spinduliuotė ir neįsotinta Förster pernaša bei krūvininkų pagava optimalios koncentracijos (5mg/ml toluene) kvantinių taškų sluoksnyje ITO/TPD/Ir(Fppy)₃/QD/Alq₃/LiF/Al struktūroje lemia plataus *EL* spektro spinduliuotės atsiradimą.

7. Literatūros sąrašas

-
- [1] UNITED STATES PATENT OFFICE. *Electric Lamp*. Išradėjas: T. A. Edison, US223898 (A). USA patentas. 1880.
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1987. Vol. 51, p. 913.
- [3] http://www.konicaminolta.com/about/releases/2014/0318_01_01.html.
- [4] <http://www.oled-info.com/konica-minolta-developed-worlds-most-efficient-oled-panel-131-lmw>.
- [5] 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. *Nat. Comm.* 2014, Vol. 5, p. 1.
- [6] B. F. Abdel-Wahab, M. F. El-Mansy, R. E. Khidre. Production of pyrans, pyridazines, pyrimidines, pyrazines and triazine compounds using benzoylacetonitriles as a precursor. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2013, Vol. 10, p. 1085.
- [7] D. P. Shelar, D. R. Birari, R. V. Rote, S. R. Patil, R. B. Tocheand M. N. Jachak, Novel synthesis of 2-aminoquinoline-3-carbaldehyde, benzo[b][1,8]naphthyridines and study of their fluorescence behavior. *J. Phys. Org. Chem.* 2011. Vol. 24, p. 203.
- [8] O. Meth-Cohn, B. Narine, B. Tarnowski. A versatile new synthesis of quinolines and related fused pyridines, Part 5. The synthesis of 2-chloroquinoline-3-carbaldehydes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 1981. Vol. 1, p. 1520.
- [9] W. Steinschifter, W. Stadlbauer. Regioselective Azidation of 2,4-Dichloroquinolines. *Adv. Synthesis and Catalysis*. 1994. Vol. 336, p. 311.
- [10] M. A. Kerry, G. W. Boyd, S. P. Mackay, O. Meth-Cohn, L. Platt. The synthesis of benzo[h]quinolines as topoisomerase inhibitors. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1999. Vol. 16, p. 2315.

-
- [11] L. Xiao, X. Xing, Z. Chen, B. Qu, H. Lan, Q. Gong, J. Kido, Highly Efficient Electron-Transporting/Injecting and Thermally Stable Naphthyridines for Organic Electrophosphorescent Devices, *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23, p. 1323.
- [12] UNITED STATES PATENT OFFICE. *1,8-Naphthyridine compound and organic light-emitting device using the same*. Išradėjai: K. Suzuki, H. Tanabe, C.D. Negishi, US0286408 (A1). USA patentas. 2006.
- [13] A. Fernández-Mato, M. D. García, C. Peinador, J. M. Quintela, M. Sánchez-Andújar, B. Pato-Doldán, M. A. Señaris-Rodríguez, D. Tordera, H. J. Bolink. Polymorphism-triggered Reversible Thermochromic Fluorescence of a Simple 1,8-naphthyridine, *Cryst. Growth Des.* 2013. Vol. 13, p. 460.
- [14] H. Katz; E. Bao, Z Gilat. Small-Molecule Organic Semiconductors. *S. J. Acc. Chem. Res.* 2001. Vol. 34, p. 359.
- [15] <http://chemistry.tutorvista.com/organic-chemistry/benzene-reactions.html>.
- [16] M. Pope, C. E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals*. New York, 1999, 1328 p.
- [17] G. Tamulaitis, G. Juška. *Energiją taupančios puslaidininkinės technologijos*. Vilnius, 2008, 126 p.
- [18] D. Nabok, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, O. Werzer, R. Resel, D.-M. Smilgies. Crystal and electronic structures of pentacene thin films from grazing-incidence X-ray diffraction and first-principles calculations. *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76, p. 235322.
- [19] C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, J. M. Shaw. Low-voltage organic transistors on plastic comprising high-dielectric constant gate insulators. *Science*. 1999. Vol. 283, p. 822.
- [20] S. Juršėnas. *Organiniai puslaidininkiai*. Vilnius, 2008, 136 p.
- [21] V. Gulbinas. *Šviesos sukelti molekuliniai vyksmai ir jų lazerinė spektroskopija*. Vilnius, 2008, p. 167.
- [22] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. *Phys. Rev. B*, 1999. Vol. 60, p 14422.

-
- [23] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device. *J. Appl. Phys.*, 2001. Vol. 90, p. 5048.
- [24] S. Juršėnas. *Organinės optoelektronikos prietaisai*. Vilnius, 2008, 174 p.
- [25] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, Ch. Adachi. Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn Porphyrin Complexes and Their Application to OLEDs: A Novel Mechanism of EL. *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21, p. 4802.
- [26] Q. Zhang, J. K. Shizu, Sh. Huang, Sh. Hirata, H. Miyazaki, Ch. Adachi. Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, No. 36, p. 14706.
- [27] K. Masuina, H. Nakanotani, Ch. Adachi. Analysis of Exciton Annihilation in High-Efficiency Sky-Blue Organic Light-Emitting Diodes with Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Organic Electronics*, 2013. Vol. 14, No. 11, p. 2721.
- [28] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E, S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1993. Vol. 115, p. 8706.
- [29] S. Coe, W. K. Woo, M. G. Bawendi, V. Bulovic. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*, 2002. Vol. 420, p. 800.
- [30] Al. L. Efros, V.A. Kharchenko, M. Rosen. Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots: Role of Auger-like processes. *Solid State Communications*, 1995. Vol. 93, p. 281.
- [31] Al. L. Efros and M. Rosen. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000. Vol. 30, p. 475.
- [32] A. P. Alivisatos. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 1996. Vol. 271, p. 933.

-
- [33] N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, V. A. Shchukin, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, and D. Bimberg. Quantum dot heterostructures: fabrication, properties, lasers (review). *Semiconductors*, 1998. Vol. 32, p. 343.
- [34] D. Schikora, S. Schwedhelm, D. J. As, K. Lischka, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, M. Strassburg, A. Homann, D. Bimberg. Investigations of the Stranski-Krastanow growth of CdSe quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 2000. Vol. 76, p. 418.
- [35] K. Müllen, U. Scherf. *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim, 2006, 412 p.
- [36] D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise, W. W. Webb. Water-soluble quantum dots for multiphoton Fluorescence imaging in vivo. *Science*, 2003. Vol. 300, p. 1434.
- [37] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, M. G. Bawendi. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, 1999. Vol. 60, p. 13740.
- [38] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, 1996. Vol. 100, p. 468.
- [39] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J. Phys. Chem. A*, 1997. Vol. 101, p. 9463.
- [40] S. Coe-Sullivan, J. S. Steckel, W. K. Woo, M. G. Bawendi, V. Bulovic. Large-area ordered quantum-dot monolayers via phase separation during spincoating. *Adv. Funct. Mater.*, 2005. Vol. 15, p. 1117.
- [41] J. Zhao, J. A. Bardecker, A. Munro, M. S. Liu, Y. Niu, I.-K. Ding, J. Luo, B. Chen, A. K.-Y. Jen, D. S. Ginger. Efficient CdSe/CdS quantum dot light-emitting diodes using a thermally polymerized hole transport layer. *Nano Lett.*, 2006. Vol. 6, p. 463.

-
- [42] Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, Y. Li. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots. *Nat. Photon.*, 2007. Vol. 1, p. 717.
- [43] J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. Coe-Sullivan, N. E. Stott, V. Bulovic, M. G. Bawendi. Blue luminescence from (CdS)ZnS core-shell nanocrystals. *Angew. Chem.*, 2004. Vol. 43, p. 2154.
- [44] X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll, M. Han. Alloyed $Zn_xCd_{1-x}S$ nanocrystals with highly narrow luminescence spectral width. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003. Vol. 125, p. 13559.
- [45] X. Zhong, M. Han, Z. Dong, T. J. White, W. Knoll. Composition tunable $Zn_xCd_{1-x}Se$ nanocrystals with highly luminescence and stability. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003. Vol. 125, p. 8589.
- [46] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, V. Bulovic. Electroluminescence from mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer. *Nano Lett.*, 2007. Vol. 7, p. 2196.
- [47] C. R. Pidgeon, R. N. Brown. Interband magneto-absorption and faraday rotation in InSb. *Phys. Rev.*, 1966. Vol. 146, p. 575.
- [48] J. M. Luttinger, W. Kohn. Theory of donor states in silicon. *Phys. Rev.*, 1955. Vol. 97, p. 869.
- [49] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina, A. L. Efros. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1993. Vol. 10, p. 100.
- [50] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, L. E. Brus. Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters. *Phys. Rev. Lett*, 1990. Vol. 65, p. 1623.
- [51] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, A. L. Efros, M. Rosen. Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. Lett*, 1995. Vol. 75, p. 3728.

-
- [52] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, A. Kahn. Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications. *Adv. Mater.*, 2012, Vol. 24, p. 5408.
- [53] G. Heimel, L. Romaner, J. L. Bredas, E. Zojer. Odd-even effects in self-assembled monolayers of ω -(biphenyl-4-yl)alkanethiols: a first-principles study. *Langmuir*, 2007, Vol. 25, p. 1006.
- [54] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lussem, K. Leo. White organic light-emitting diodes: Status and perspective. *Reviews of Modern Physics*, 2013. Vol. 85, p. 1245.
- [55] X. Zhou, J. Blochwitz, M. Pfeiffer, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo. Enhanced Hole Injection into Amorphous Hole-Transport Layers of Organic Light-Emitting Diodes Using Controlled p-Type Doping. *Adv. Func. Mat.*, 2001. Vol. 11, p. 310.
- [56] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest. Effects of exciton and charge confinement on the performance of white organic p-i-n electrophosphorescent emissive excimer devices. *J. Appl. Phys.*, 2003. Vol. 94, p. 3101.
- [57] K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi. Triplet exciton confinement and unconfinement by adjacent hole-transport layers. *J. Appl. Phys.*, 2004. Vol. 95, No. 12, p. 7798.
- [58] B. D. Chin, C. Lee. Confinement of charge carriers and excitons in electrophosphorescent devices: Mechanism of light emission and degradation. *Adv. Mat.*, 2007. Vol. 19, p. 2061.
- [59] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Allvisatos. Light-Emitting Diodes Made from CdSe Nanocrystals and a Semiconducting Polymer. *Nature*, 1994, Vol. 370, p. 354.
- [60] H. Mattousi, L.H. Radzilowski, B. O. Dobbousi, E.L. Thomas, M.G. Bawendi, M.F. Rulner. Electroluminescence from heterostructures of poly(phenylene vinylene) and inorganic CdSe nanocrystals *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83, p. 7965.
- [61] D. S. Ginger, N.C. Greenham. Charge injection and transport in films of CdSe nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 2000. Vol. 87, p. 1361.

-
- [62] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, V. Bulovic. Electroluminescence from a Mixed Red-Green-Blue Colloidal Quantum Dot Monolayer. *Nano Lett.*, 2007. Vol. 7, p. 2196.
- [63] B. Lenkeviciute, M. Vitkus, G. Juska, K. Genevicius. Hybrid OLEDs with CdS_xSe_{1-x}/ZnS core-shell quantum dots: An investigation of electroluminescence properties. *Synth. Met.*, 2015. Vol. 209, p. 343.
- [64] S. Višniakova, I. Urbanavičiūtė, L. Daukšaitė, M. Janulevičius, B. Lenkevičiūtė, I. Sychugov, K. Arlauskas, A. Žilinskas. Luminescent benzo- and naphthoquinolines: Synthesis and investigation of photophysical properties. *J. Lumin.*, 2015. Vol. 167, p. 261.
- [65] I. Urbanavičiūtė, S. Višniakova, J. Dirsytė, G. Juška, B. Lenkevičiūtė, E. Bužavaitė, A. Žilinskas, K. Arlauskas. A series of new luminescent non-planar 1,8-naphthyridine derivatives giving coloured and close-to-white electroluminescence spectra. *J Lumin. priimtas, ruošiamas spausdinimui*.
- [66] S. N. Magonov, M.-H. Whangbo. Surface analysis with STM and AFM. *Angew. Chem.*, 1996. Vol. 109, No. 12, p. 1415.
- [67] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, R. Beanland. *Electron microscopy and analysis*. London, 2001, p. 252.
- [68] L. Ho, M.-F. Lin, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, C.H. Chen. High-efficiency and color-stable white organic light-emitting devices based on sky blue electrofluorescence and orange electrophosphorescence. *Appl. Phys. Lett.*, 2008. Vol. 92, p. 83301-1.
- [69] L.M. Yee, W.M.M. Yunus, Z.A. Talib, A. Kassim. Effect of thickness of Tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum on the photoluminescence and I-V characteristic of organic light emitting structure. *Am. J. Appl. Sci.*, 2010. Vol. 7, p. 1215.
- [70] P.K. Nayak, M.P. Patankar, K.L. Narasimhan, N. Periasamy. Excited state complex and electroluminescence in TPD-based single layer device. *J. Lumin.*, 2010. Vol. 130, p. 1174.

-
- [71] Z. Sun, B. Ding, B. Wu, Y. You, X. Ding, X. Hou. LiF layer at the interface of a cathode in organic light-emitting devices: a nonchemical induced carrier injection enhancement. *J. Phys. Chem.*, 2012. Vol. 116, p. 2543.
- [72] W.G. Richards. The use of Koopmans' Theorem in the interpretation of photoelectron spectra. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1969. Vol. 2, No. 6, p. 419.
- [73] M. Daškevičienė, V. Getautis, J. V. Gražulevičius, A. Stanisaukaitė, J. Antulis, V. Gaidelis. Crosslinkable Carbazolyl-Containing Molecular Glasses for Elephotography. *J. Imaging Sci. Technol.*, 2002. Vol. 46, p. 467.
- [74] C.E. Welby, L. Gilmartin, R.R. Marriott, A. Zahid, C.R. Rice, E.A. Gibson, P.I.P. Elliott. Luminescent biscyclometalated arylpyridine iridium(III) complexes with 4,4-bis-1,2,3-triazolyl ancillary ligands. *Dalton Trans.*, 2013. Vol. 42, p. 13527.
- [75] M. Ashizawa, L. Yang, K. Kobayashi, H. Sato, A. Yamagishi, F. Okuda, T. Harada, R. Kuroda, M.A. Haga. Syntheses and photophysical properties of optical-active blue-phosphorescent iridium complexes bearing asymmetric tridentate ligands. *Dalton Trans.*, 2009. Vol. 10, p. 1700.
- [76] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanu. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B*, 1966. Vol. 15, p. 627.
- [77] P.I. Djurovich, E.I. Mayo, S.R. Forrest, M.E. Thompson. Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. *Org. Electron.*, 2009. Vol. 10, No. 3, p. 515.
- [78] N. Thejokalyani, S. J. Dhoble. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014. Vol. 32, p. 448.
- [79] J. Roncali. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear pi-Conjugated Systems. *Chem. Rev.*, 1997. Vol. 97, No. 1, p. 173.
- [80] C.E. Halkyard, M.E. Rampey, L. Kloppenburg, S.L. Studer-Martinez, U.H.F. Bunz. Evidence of aggregate formation for 2,5-dialkylpoly(p-

phenyleneethynylenes) in solution and thin films. *Macromolecules*, 1998. Vol. 31, No. 25, p. 8655.

[81] Ch. J. Collison, L. J. Rothberg, V. Treemanekarn, Y. Li. Conformational effects on the photophysics of conjugated polymers: A two species model for MEH-PPV spectroscopy and dynamics. *Macromolecules*, 2001. Vol. 34, No. 7, p. 2346.

[82] W. Liptay. Electrochromism and Solvatochromism. *Angew. Chem. Int.*, 1969. Vol. 8, No. 3, p. 177.

[83] A. Fernández-Mato, J.M. Quintela, C. Peinador. Novel naphthyridine-based compounds in small molecular non-doped OLEDs: synthesis, properties and their versatile applications for organic light-emitting diodes. *New J. Chem.*, 2012. Vol. 36, p. 1634.

[84] C. Hoock, J. Reichert, M. Schmidtke. Fluorescent 2,7-Dialkylamino-[1,8]-Naphthyridines: Preparation and Spectroscopic Properties. *Molecules*, 1999. Vol. 4, No. 10, p. 264.

[85] B. Valeur. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*.

Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto, 2006, 387 p.

[86] Y. Shirasaki, G.J. Supran, M.G. Bawendi, V. Bulovic. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nat. Photonics*, 2013. Vol. 7, p. 13.

[87] P. O. Anikeeva, C.F. Madigan, S.A. Coe-Sullivan, J.S. Steckel, M.G. Bawendi, V. Bulovic. Photoluminescence of CdSe/ZnS core/shell quantum dots enhanced by energy transfer from a phosphorescent donor. *Chem. Phys. Lett.*, 2006. Vol. 424, p. 120.

[88] Y. Xuan, D. Pan, N. Zhao, X. Ji, D. Ma. White electroluminescence from a poly(Nvinylcarbazole) layer doped with CdSe/CdS core-shell quantum dots. *Nanotechnology*, 2006. Vol. 17, p. 4966.

[89] A. Endo, K. Suzuki, T. Yoshihara, S. Tobita, M. Yahiro, Ch. Adachi. Measurement of photoluminescence efficiency of Ir(III) phenylpyridine derivatives in solution and solid-state films. *Chem. Phys. Lett.*, 2008. Vol. 460, p. 155.

-
- [90] W. E. Spear. Electronic Transport in Molecular Solids and Liquids. *Applied Optics*, 1969. Vol. 8, No. 1, p. 8.
- [91] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas. Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 2000. Vol. 84, No. 21, p. 4946.
- [92] S. Nakaa, H. Okadaa, H. Onnagawaa, Y. Yamaguchi¹, T. Tsutsuic. Carrier transport properties of organic materials for EL device operation. *Synth. Met.*, 2000. Vol. 111, p. 331.
- [93] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson. Reliability and degradation of organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 1994. Vol. 65, p. 23.
- [94] G. Yu, K. Pakbaz, A. Heeger. Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity. *Appl. Phys. Lett.*, 1994. Vol. 64, p. 3422.
- [95] G. Yu, A. Heeger. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *J. Appl. Phys.*, 1995. Vol. 78, p. 4510.
- [96] Z. Li. *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, Boca Raton, 2007.
- [97] www.sigmaaldrich.com.
- [98] E. Han, L. Do, Y. Niidome, M. Fujihira. Observation of Crystallization of Vapor-deposited TPD Films by AFM and FFM. *Chemistry Letters*, 1994. Vol. 23, No. 5, p. 969.
- [99] S. P. Singh, Y. N. Mohapatra, M. Qureshi, S. S. Manoharan. White organic light-emitting diodes based on spectral broadening in electroluminescence due to formation of interfacial exciplexes. *Appl. Phys. Lett.*, 2005. Vol. 86, p. 113505.
- [100] D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser. *Photonic Polymer systems - Fundamentals, Methods and Applications*. New York, Basel, Hong Kong, 1998, p. 968.