Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Puslaidininkių fizikos katedra

Greta Bučytė

NEKOHERENTINĖ ŠVIESOS KONVERSIJA MODIFIKUOTUOSE ANTRACENO JUNGINIUOSE

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas

Taikomosios fizikos
studijų programa

Studentas	Greta Bučytė
Darbo vadovas	dr. Karolis Kazlauskas
Konsultantas	dokt. Steponas Raišys
Recenzentas	doc. dr. Tadas Malinauskas
Katedros vedėjas	prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2017

Turinys

Turinys 2
Įvadas 3
1 Optiniai reiškiniai 4
1.1 Molekulių sužadintos būsenos 4
1.2 Reikalavimai sensibilizatoriui ir anihiliatoriui 6
1.3 Koncentracinis fluorescencijos gesinimas 7
2 Tyrimo objektai 8
3 Bandinių ruošimo technologija 9
4 Fotoliuminescencijos matavimai 10
4.1 Fluorescencijos spektrų registravimas 10
4.2 Kvantinio našumo nustatymas integruojančios sferos metodu 10
4.3 Fluorescencijos kinetikos 11
4.4 Uždelstosios fluorescencijos ir fosforescencijos kinetikos 12
5 Polimerinių šviesą konvertuojančių sluoksnių optimizavimas 13
5.1 Polimero pasirinkimas 13
5.2 Antraceno junginių pasirinkimas 14
5.3 Pakartotinis bandinių kaitinimas 15
6 Optinės sluoksnių PVBVAVAc/antraceno junginys/PtOEP savybės 17
6.1 Koncentracinis fluorescencijos gesinimas 17
6.2 Energijos pernaša 21
6.3 Šviesos konversija ir fosforescencija 25
Išvados 30
Literatūros sąrašas 31
Anotacija 33
Summary 34

Įvadas

Šviesos konversija paremta sensibilizuota tripletinių eksitonų anihiliacija (*angl. Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet anihilation,* TTA-UC) yra reiškinys, kurio metu didesnio bangos ilgio šviesa yra konvertuojama į mažesnio bangos ilgio šviesą. Šis reiškinys, skirtingai nei antros harmonikos generacija, stebimas žadinimui naudojant santykinai mažo galios tankio(~10 mW/cm^2) nekoherentinę šviesą. Tokią savybę galima pritaikyti fotovoltiniuose elementuose, biologinių objektų vaizdavime ir t.t. [1].

Atsinaujinanti energetika yra perspektyvi energijos gavybos sritis. Saulės energija yra vienas galingiausių atsinaujinančios energijos šaltinių. Tačiau saulės celių efektyvumas yra santykinai mažas, kadangi saulės celės nesugeria visos saulės spinduliuojamos energijos. Paprastai, didesnio bangos ilgio šviesa lieka nesugerta. Taigi, tripletinių eksitonų anihiliacija paremta šviesos konversija iš mažesnės energijos fotonų į didesnės energijos fotonus gali būti itin patraukli saulės celių našumo didinimui. Manoma, jog TTA-UC ateityje bus plačiai naudojama jų gamyboje [2].

Parker ir Hatcher pirmą sykį sensibilizuotą tripletinių eksitonų anihiliaciją pademonstravo 1962 metais [3], tačiau proveržis įvyko, kai buvo pradėti naudoti metalorganiniai sensibilizatoriai. Tinkamai parinkus anihiliatoriaus ir sensibilizatoriaus porą, galima aprėpti bangos ilgių ruožą nuo regimosios šviesos iki artimosios infraraudonosios spinduliuotės. Mokslininkų tikslas padidinti šviesą konvertuojančių sluoksnių našumą, kuris šiuo metu yra labai mažas (~1-2%). Manoma, kad naujų modifikuotų medžiagų bei technologinių būdų panaudojimas padės pagaminti našesnius šviesą konvertuojančius sluoksnius nei gaminant iš standartinių klasikinių medžiagų.

Šio darbo tikslas yra šviesos konversijos kvantinio našumo polimeriniuose sluoksniuose didinimas modifikuojant antraceno junginių struktūrą. Darbo tikslui pasiekti išsikelti tokie uždaviniai:

- suformuoti polimerinius sluoksnius iš lydalo su skirtinga antraceno junginių koncentracija;
- išmatuoti bandinių fluorescencijos, fosforescencijos ir šviesos konversijos spektrus, nustatyti jų kvantinį našumą;
- išmatuoti bandinių fluorescencijos, uždelstosios fluorescencijos bei fosforescencijos kinetikas plačiame intensyvumų ir laikų intervale;
- atlikti gautų duomenų analizę ir nustatyti kokiomis sąlygomis galima pasiekti didžiausią šviesos konversijos kvantinį našumą.

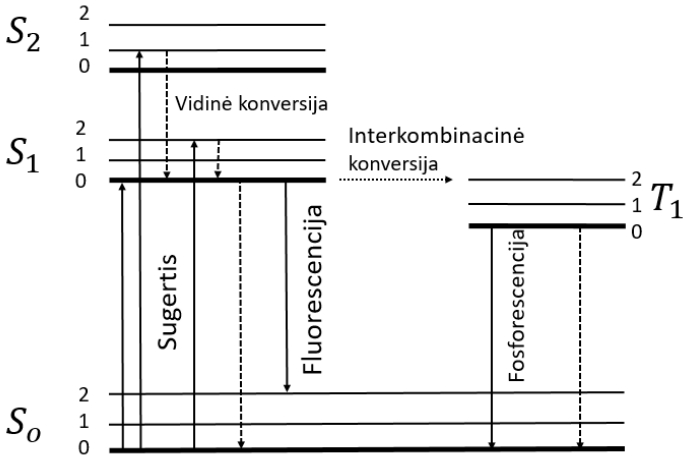
1 Optiniai reiškiniai

1.1 Molekulių sužadintos būsenos

Organinėms molekulėms yra būdinga elektroninių energijos lygmenų struktūra, o norint suprasti vykstančius procesus tarp šių lygmenų ir energijos rekombinacijos vyksmus dažniausiai yra pasitelkiama Jablonskio *(A. Jablonski)* diagrama (1 pav.). Šioje diagramoje būsena S_0 atitinka nesužadintą aukščiausią užpildytą elektronų lygmenį (angl. *highest occupied molecular orbital,* HOMO), būsenos S_1, S_2 yra neužpildyti sužadinti lygmenys (angl. *lowest unoccupied molecular orbital,* LUMO), Tai yra pagrindiniai molekuliniai lygmenys, tačiau aplink juos yra ir virpesiniai lygmenys, kurie atsiranda dėl molekulės atomų virpesių aplink pusiausvyros tašką, o jų šuolių energija yra daug mažesnė už elektroninius.

Fluorescencija yra stebima kai vyksta šuolis iš pirmojo sužadinto lygmens į nesužadintą S_0. Sugertų fotonų energiją įprastai didesnė nei iš fluorescuotų, kadangi perteklinė energijos dalis perduodama atomų svyravimams. Tai gali įvykti, kai šviesa yra sugeriama į šiek tiek aukštesnį virpesinį S_1 ar S_2 lygmenį. Per labai trumpa laiko tarpą sužadinimas relaksuoja į žemiausią S_1 virpesinį lygmenį. Ši procesas vadinamas vidine konversija ir trunka maždaug 10^{-12} s ar dar mažiau. Kadangi fluorescencijos trukmė yra maždaug 10^{-8} s, tai vidinė konversija vyksta prieš fluorescenciją. Kai šuolis vyksta į pagrindinį būsenos virpesinį lygmenį, yra stebima virpesinė struktūra emisijos spektre.

Molekulė gali būti optiškai sužadinta į kurį nors lygmenį. Sužadinimo iš S_0 į S_1 būsena metu, sužadinto elektrono sukinys nepasikeičia. Tačiau molekulė patyrusi sužadinimą gali užimti ir T_1 lygmenį. Šio vyksmo metu sužadinto elektrono sukinys pasikeičia į priešingą pusę. Todėl toks sužadinimas yra stebimas kur kas rečiau nei singuletinis [4]. Emisija iš T_1 būsenos pavadinta fosforescencija, kuri pasislinkusi į raudonąją spektro sritį, o šuolis iš S_1 į T_1 būsena yra vadinamas interkombinacine konversija.



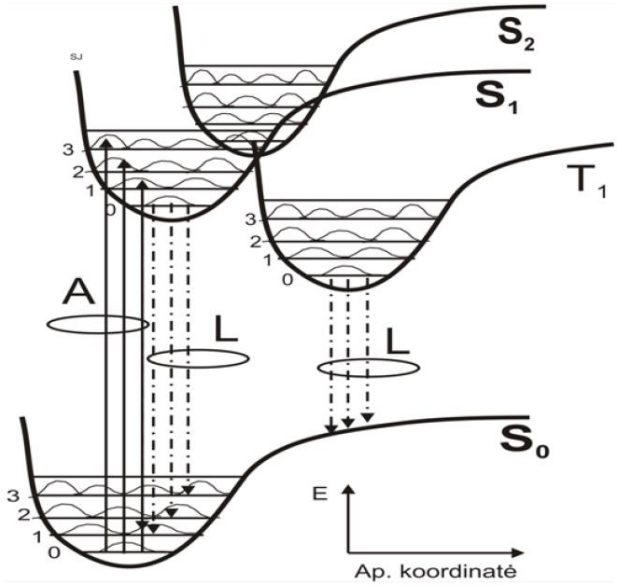
1 pav. Molekulių emisinių ir nespindulinių šuolių Jablonskio diagrama. Adaptuota pagal [5]

Geriau suprasti apie fotoreakcijas molekuliniuose dariniuose padeda potencinės energijos paviršiaus vaizdinys, kuris parodo kaip priklauso elektronų potencinė energija nuo atomų koordinačių. Dažniausiai yra pasirenkama viena apibendrinta koordinatė, kurios kryptimi fotoreakcijų metu potencinės energijos kitimas yra didžiausias(žr. 2 pav.). Tokia vaizdavimo sistema remiasi Borno ir Openhaimerio (*M. Born, J.R. Oppenheimer*) kvantmechaniniu artiniu. Šis artinys, remiasi tuo, kad elektrono masė yra daug mažesnė už branduolio, o judėjimas yra daug spartesnis, tai galima laikyti, kad atomo branduolių kuriamas laukas stacionarus. Šuolio momento kvadratas aprašo sužadinimo ir relaksacijos tikimybę [6]. Šuolio momento kvadratą galima išreikšti per trijų integralų sandaugą:

$$M^2 \propto |\langle \psi eg \,|\hat{M}|\psi ep\rangle|^2 |\langle \chi vg \,|\chi vp\rangle|^2 |\langle \sigma sg \,|\sigma sp\rangle|^2. \quad (1)$$

Pirmasis integralas atitinka elektroninių šuolių dipolinį momentą, antrasis, kuris dar vadinamas Franko ir Kondo (J. Franck, E. Condon) faktoriumi, atitinka branduolių virpesinių būsenų sanklotą, o trečiasis sukinių būsenų sanklotos integralą.

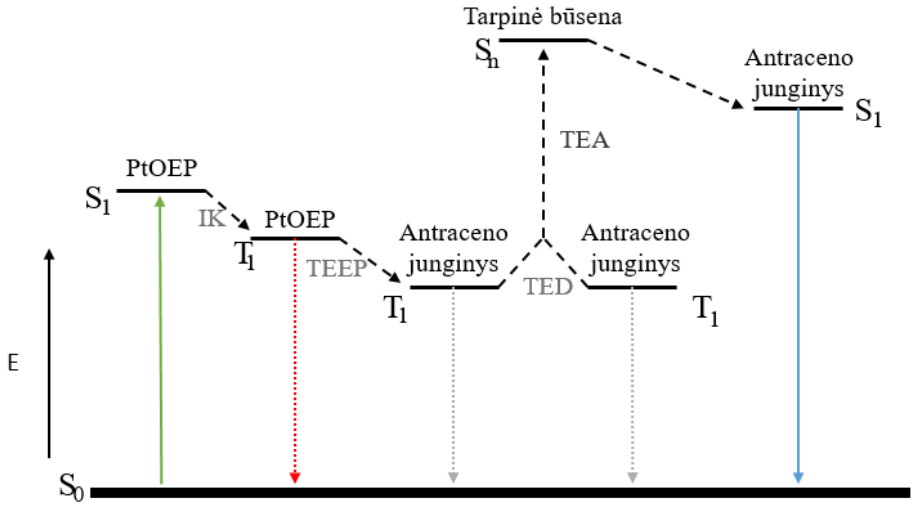
Kadangi branduoliai virpa apie pusiausvyros padėtį, jų energijos priklausomybę galima nusakyti kvantinio osciliatoriaus artiniu, iš čia išvedama parabolinė elektrono energijos priklausomybė nuo atstumo. Horizontalios linijos žymi branduolių virpesines būsenas. O šuoliai tarp jų yra nusakomi Franko ir Kondo principu. Yra teigiama, kad elektroninio šuolio metu branduolių koordinatės nekinta, yra leistini tik vertikalūs elektroniniai šuoliai [7]. Intensyviausi šuoliai iš pagrindinės į sužadintos būsenos virpesinį lygmenį bus kai šių lygmenų banginių funkcijų sanklota didžiausia. Molekulių sugerties ir liuminescencijos spektriniai skirstiniai gali nusakyti atomų struktūrinį persiskirstymą esant optiniui sužadinimui.



2 pav. Molekulės potencinės energijos schema elektronų S_0,S_1,S_2 ir T_1 būsenoms.

1.2 Reikalavimai sensibilizatoriui ir anihiliatoriui

Sensibilizuota tripletinių eksitonų anihiliacija priklauso nuo energijos pernašos iš sensibilizatoriaus (donoro) molekulės į anihiliatorių (akceptorių). Svarbiausia sensibilizatoriaus charakteristika yra gebėjimas sugerti spinduliuotę regimosios šviesos – artimosios infraraudonosios spinduliuotės spektro ruože. Kita savybė – maža sužadinimo tikimybė bei ilga gyvavimo trukmė tripletinėje būsenoje(kelios mikrosekundės ir daugiau). Sensibilizatoriai, kurie turi sudėtyje metalo, tokie kaip porfirinas, turi π-konjuguotus aromatinius žiedus, kurių spinduliavimo ir sugerties maksimumai pasislinkę į raudonąją spektro sritį. 3 paveikslėlyje pavaizduota tripletinių eksitonų anihiliacijos energetinė diagrama. Sunkusis metalas (Pt) žymiai pagerina sukininę sąveiką, dėl kurios vyksta efektyvi interkombinacinė konversija (IK) iš singuletinės būsenos į tripletinę.



3 pav. Tripletinių eksitonų anihiliacijos energetinė diagrama vaizduojanti vyksmus tarp lygmenų. Diagramoje esantys sutrumpinimai: IK – interkombinacinė konversija, TEEP – tripletinių eksitonų energijos pernaša, TED – tripletinių eksitonų difuzija, TEA – tripletinių eksitonų anihiliacija. Adaptuota pagal [8]

Norint stebėti energijos pernašą iš sensibilizatoriaus tripletinės būsenos į anihiliatoriaus tripletinę būseną, anihiliatoriaus tripletinės būsenos energija turi būti mažesnė nei sensibilizatoriaus tripletinės būsenos energija. Kuo didesnis skirtumas tarp šių lygmenų, tuo palankesnės sąlygos įvykti tripletinių eksitonų energijos pernašai (TEEP). Vadinasi, donorinė molekulę reikia pasirinkti tokią, kad jos singuletinė būsena yra žemiau nei akceptorinės molekulės singuletinė būsena, o tripletinė būsena yra aukščiau nei akceptorinės molekulės tripletinė būsena. Tokie akceptoriaus tripletiniai eksitonai gali anihiliuoti netamprių dūžių metu, tuomet įvyksta singuletinis sužadinimas į S_n lygmenį, iš kurio sužadinimas relaksuoja į antraceno junginio S_1 būseną. O iš šio energetinio lygmens gali rekombinuoti spinduliniu būdu sukeldamas uždelstąją fluorescenciją, kurios gyvavimo trukmė siekia milisekundes [9]. Vadinasi, tinkamiausios sąlygos stebėti šviesos konversijos uždelstąjai fluorescensijai yra kai pasirinktos medžiagos turi prieš tai aptartus energetinius lygmenis ir kai dviejų

akceptorinių molekulių tripletinių būsenų energijų suma yra tokios pat ar didesnės energijos nei akceptoriaus singuletinė būsena.

1.3 Koncentracinis fluorescencijos gesinimas

Koncentracinis fluorescencijos gesinimas – didinant medžiagos koncentraciją, mažėja jos fluorescencijos intensyvumas. Priežastys, kodėl gali pasireikšti gesinimas yra medžiagose esančios priemašos (medžiagos nėra 100% grynos ir jose yra priemaišų), kita priežastis yra molekulių jungimasis į agregatus. Dėl šių priežasčių gali susidaryti nespinduliniai kanalai, o esant didelei medžiagos koncentracijai, atstumai tarp molekulių nedideli, todėl yra tikimybė, jog molekulė sugėrusi fotoną jį perspinduliuos arba įvyks Fiorsterio pernaša. Sužadinimas judėdamas medžiaga pasieks tuos nespindulinius kanalus – priemaišas ar agregatus ir rekombinuos nespinduliniu būdu.

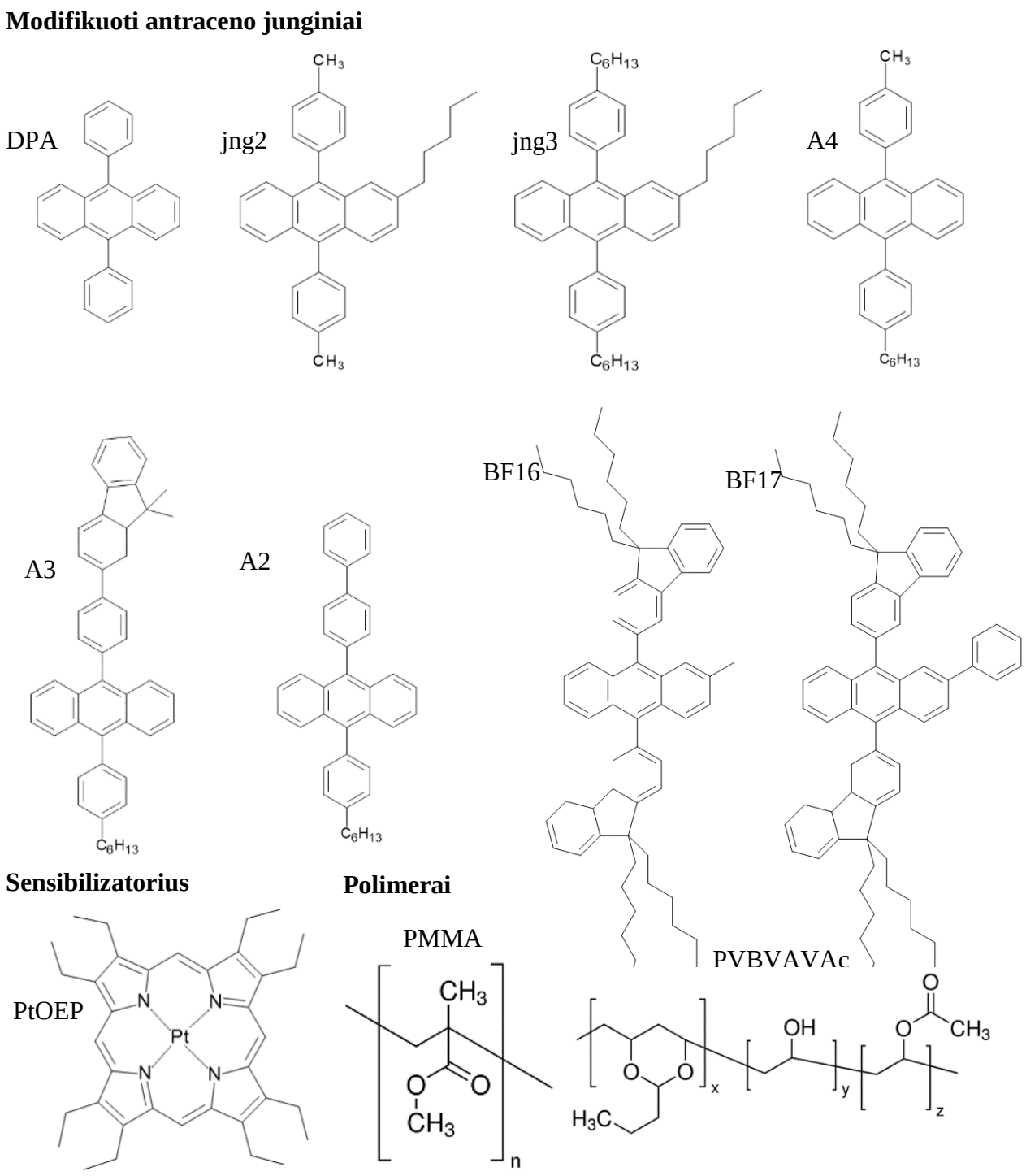
Perspinduliavimas – vienas iš paprasčiausių energijos pernašos būdu, tai yra išspinduliuoto fotono sugertis kitoje molekulėje. Tai įvyksta kai vienos molekulės spinduliuotės spektras ($F(\mathrm{h}\nu)$) persikloja su kitos molekulės sugerties spektru ($A(\mathrm{h}\nu)$). Toks sugerties efektyvumas atitinka spektrų sanklotą $S(\lambda)$, kuri išreiškiama taip:

$$S(\lambda) = \int F(\lambda)\, A(\lambda)\lambda^4 d\,\lambda, \qquad (2)$$

Perspinduliavimas iškraipo organinių medžiagų fluorescencijos spektrus. Šie reabsorbcijos vyksmai gali pasireikšti dideliems atstumams (siekia kelis nanometrus) , o fotonas vietoj to, kad paliktų junginį, sukuria kitą sužadinimą [6]. Kitas energijos pernašos būdas yra Fiorsterio pernaša, kuri vyksta dėl dipolių Kulono sąveikos ir yra nespindulinė. Tačiau kaip ir perspinduliavimas reikalauja molekulių sugerties ir fluorescencijos spektrų sanklotos. Energija perduodama sąveikaujant sužadintos molekulės dipoliui su sugeriančios molekulės dipoliu, tokia pernaša yra koherentinė [10]. Pernašos sparta priklauso nuo atstumo R^{-6} tarp sužadintos bei nesužadintos molekulių. Tuo tarpu sužadintos molekulės elektrinio lauko stipris priklauso R^{-3} dėsniu, o energiją gaunančios molekulės indukuotasis dipolis priklauso R^{-3} dėsniu nuo atstumo [11]. Taip sužadinimo energijai pereinant nuo vienos molekulės prie kitos sužadinimas gali pasiekti priemaišą ar agregatą ir rekombinuoti nespinduliniu būdu. Tikimybė įvykti šiam reiškiniui priklauso nuo priemaišų bei pačios medžiagos koncentracijos. Kuo didesnė priemaišų bei medžiagos koncentracija tuo didesnė tikimybė pakliūti į nespindulinį kanalą tokiu būdu didinant fluorescencijos gesinimą.

2 Tyrimo objektai

Pasirinktos medžiagos yra DPA ir panašios struktūros modifikuoti antraceno junginiai (žr. 4 pav.). Antraceno junginiai susintetinti P. Adomėno vadovaujamoje mokslinėje grupėje Vilniaus universiteto Taikomųjų mokslų institute. Sensibilizatorius PtOEP, polimerai PMMA ir PVBVAVAc yra pirkti iš Sigma-Aldrich.



4 pav. Modifikuotų antraceno junginių, sensibilizatoriaus bei polimerų struktūrinės formulės bei sutartiniai žymėjimai.

3 Bandinių ruošimo technologija

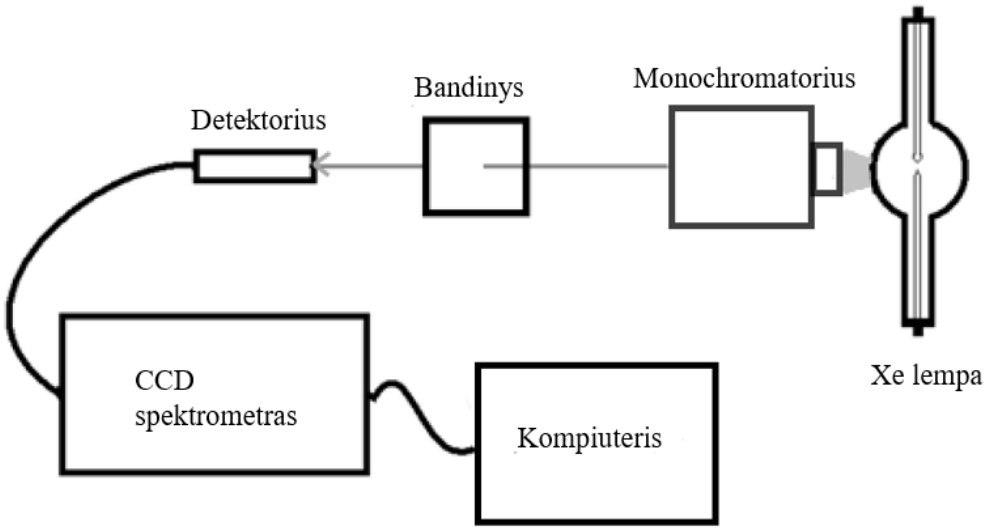
Šviesą konvertuojantis sluoksnis susideda iš polimero matricos (30mg), anihiliatoriaus antraceno junginio (kurio masės dalis bandiniuose 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%) ir sensibilizatoriaus PtOEP (0.01 w%). Bandinio paruošimas prasideda nuo tirpalo gamybos. Mišinio polimeras/antraceno junginys/sensibilizatorius serijos su skirtingomis koncentracijomis masės atžvilgiu ištirpinamos toluene maišant apie 4 valandas bei kaitinant ultragarso vonelėje 55 °C temperatūroje. Norint sumažinti aplinkos veiksnių įtaką yra naudojami švarūs stikliniai padėkliukai. Stikliniai padėkliukai yra mechaniškai nuvalomi acetonu arba izopropanoliu suvilgyta vata ir pakaitinami muilo tirpale ultragarso vonelėje 50 °C temperatūroje apie 20 minučių. Padėkliukai yra išskalaujami distiliuotu vandeniu ir patalpinami į ozono kamerą. Ant tokio padėkliuko jau galima liejimo būdu padengti paviršių tirpalu ir palikti pusei valandos ant iki 170°C temperatūros įkaitintos kaitinimo plytelės, kad išgaruotų tirpiklis. Tirpikliui išgaravus ant viršaus yra uždedamas antras stiklinis padėkliukas, kaitinant polimero apdirbimui tinkama temperatūra iš abiejų pusių ir spaudžiant apie 3 minutes yra pasiekiamas beveik tolygus paviršius. Po trijų minučių tokio bandinio veikimo, jis greitai yra atvėsinamas labai šaltame 0 °C vandenyje, kad nesusidarytų agregatai.

4 Fotoliuminescencijos matavimai

Bandinių optinės savybės ištirtos pasitelkiant kelis spektroskopijos tyrimo metodus. Bandinių fluorescencijos spektrai registruoti CCD (angl. *Charge Coupled Device*) spektrometru PMA-11 (Hamamatsu), žadinant plataus spektro ksenono lempa ir monochromatoriumi išskiriant norimą žadinančios spinduliuotės bangos ilgį. Šviesos konversijos kvantinis našumas nustatytas integruojančiosios sferos metodu žadinimui naudojant žalią 532 nm puslaidininkinį lazerį. Ištirta paruoštų bandinių fluorescencijos, uždelstosios fluorescencijos bei fosforescencijos kinetikos.

4.1 Fluorescencijos spektrų registravimas

Bandinių fluorescencijos spektrams registruoti buvo naudojamas daugiakanalis spektrinis analizatorius PMA-11 (Hamamatsu), kai žadinimui buvo naudojama ksenono lempa. Žadinimo bangos ilgiu pasirinkta 370 nm. Principinė schema parodyta 5 paveikslėlyje.



5 pav. Fluorescencijos matavimų maketo principinė schema.

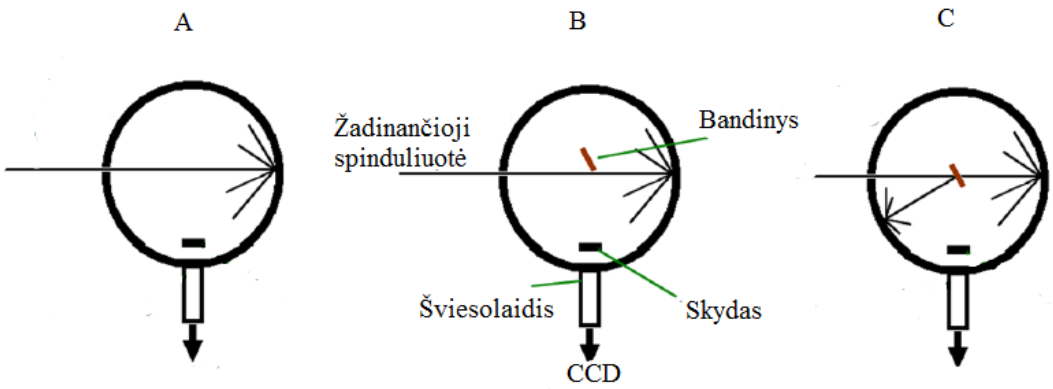
4.2 Kvantinio našumo nustatymas integruojančios sferos metodu

Kvantinį našumą galima nustatyti dviem būdais:

- palyginamuoju,
- absoliutiniu.

Praktikoje palyginamasis metodas dažniau yra naudojamas tirpalų kvantiniam našumui matuoti. Tirpalo liuminescencijos kvantinis našumas yra lyginamas su etaloninės medžiagos liuminescencijos kvantiniu našumu. Šis metodas yra nepatikimas matavimams plonose polimerinėse plėvelėse (kietiems bandiniams), kadangi pasiskirstymas tokiuose bandiniuose nėra izotropinis. Dėl šios priežasties šiame eksperimente yra naudojamas absoliutinis kvantinio našumo matavimo metodas. Norint apskaičiuoti absoliutinį kvantinį našumą yra atliekami trys matavimai (žr. 6 pav.)

- A – tuščios sferos. Registruojamas žadinančios spinduliuotės spektras, šio spektro integralas yra L_a (kur L kiekvienoje konfigūracijoje atitinka žadinančios spinduliuotės spektro integralą).
- B – kai bandinys yra sferoje, tačiau žadinantis spindulys keliauja į sferos sienelę. Užregistruojama tik dalis žadinančios spinduliuotės, kuri yra L_b.
- C – kai žadinantis spindulys nukreiptas į bandinį. Spinduliuotės dalis, kurią sugeria bandinys, yra žymima A, bandinį perėjusi arba nuo bandinio atspindėta spinduliuotės dalis yra 1-A.



6 pav. A,B ir C konfiguracijos kvantinio našumo matavimams

Tokiu atveju, egzistuoja sąryšis:

$$L_c = L_b(1 - A), \tag{3}$$

Iš (3) formulės išsireškiame A:

$$A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right). \tag{4}$$

Išraiška kvantiniam našumui apskaičiuoti:

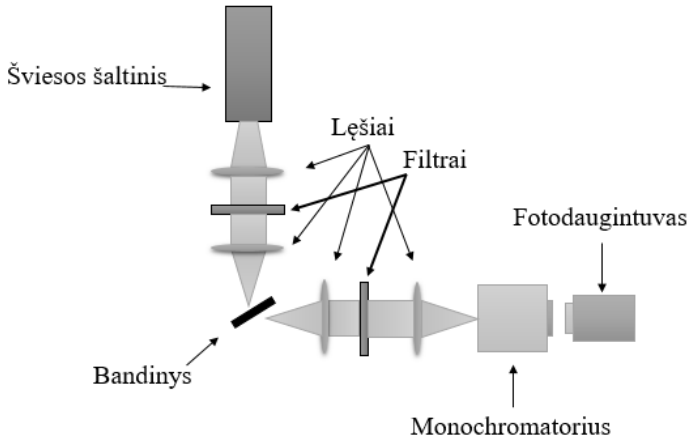
$$QY = \frac{P_c - P_b(1-A)}{AL_a}, \tag{5}$$

kur P kiekvienoje konfigūracijoje žymimas bandinio liuminescencijos spektro integralas [12].

4.3 Fluorescencijos kinetikos

Fluorescencijos gesimas laike nustatytas laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu (angl. *time-correlated single-photon counting*, TCSPC). Principinė matavimų schema parodyta 7 paveikslėlyje. Fluorescencija bandinyje yra žadinama pasikartojančiais trumpais lazerio impulsais. Laiko skirtumas tarp sužadinimo ir emisijos yra skaičiuojamas pasitelkiant laiko į įtampos keitiklį. Nuo žadinimo pradžios įtampa auga tol, kol yra pagaunamas išfluorescuotas fotonas, pagavimo metu įtampos augimas sustoja. Gautos vertės yra perduodamos daugiakanaliui analizatoriui, kuris suskirsto duomenis į intervalus pagal amplitudę ir susumuoja užregistruotus fotonus atitinkamiems laiko

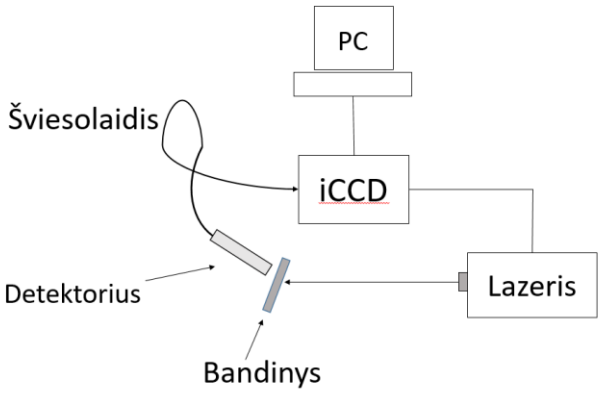
intervalams. Taip yra gaunama išfluorescuotų fotonų skaičiaus priklausomybė nuo laiko. Fluorescencijos intensyvumo kitimas laike yra pateikiamas histogramos pavidalu. Eksperimentas yra tęsiamas tol, kol histogramos viršūnė pasiekia 10 000 užregistruotų fotonų.



7 pav. TCSPSC maketo principinė schema.

4.4 Uždelstosios fluorescencijos ir fosforescencijos kinetikos

Bandinių uždelstosios fluorescencijos ir fosforescencijos kinetikos išmatuotos sustiprinto intensyvumo CCD kamera, Andor iStar iCCD. 8 paveikslėlyje parodyta principinė matavimo schema. Žadinančio impulso vėlinimą nuo impulso pradžios ir registravimo trukmę galima keisti optinio lango metodu, kas žingsnį keičiant šiuos parametrus. Gauti rezultatai pateikiami kaip spektrų rinkinys, kuriame tam tikru laiko momentu yra išmatuojamas emisijos spektras. Toks matavimo būdas leidžia registruoti nuo 100 ns iki10 ms trukmės nuo sužadinimo pradžios bandinio spinduliavimą.



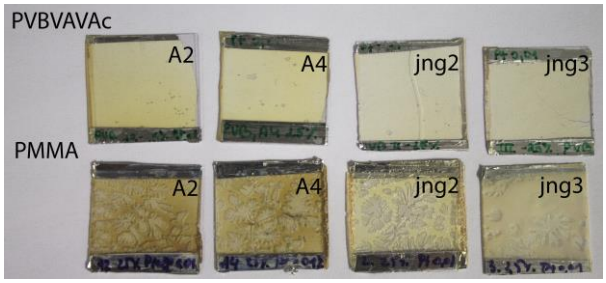
8 pav. Fluorescencijos ir fosforescencijos kinetikų matavimo su iCCD kamera principinė maketo schema.

5 Polimerinių šviesą konvertuojančių sluoksnių optimizavimas

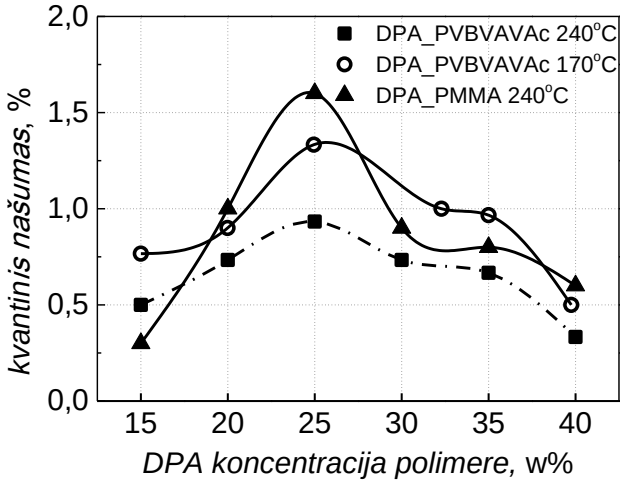
Norint padidinti šviesos konversijos kvantinį našumą polimeriniuose sluoksniuose, reikia pasirinkti optimaliausią bandinio sudėtį bei sluoksnių formavimo technologiją.

5.1 Polimero pasirinkimas

Siekiant surasti geriausiai tinkantį tyrimams polimerą buvo pagaminta atraminė bandinių serija polimeruose PMMA ir PVBVAVAc (žr. 9 pav.). Plika akimi matoma, jog PMMA polimere bandiniai netolygūs, kristalizuojasi, susidaro agregatų. Antraceno junginiai su sensibilizatoriumi šiame polimere degraduoja dėl aukštos apdirbimo temperatūros. Norint įsitikinti, buvo pagaminti bandiniai su junginiu DPA (15 w% - 40 w%) ir PtOEP (0.01 w%), medžiagas disperguojant polimere PMMA, kai apdirbimui naudota 240 °C temperatūra, o bandiniai, kurių medžiagos disperguotos polimere PVBVAVAc kaitinti 170 °C ir 240 °C temperatūrose. DPA pasirinktas kaip etaloninis antraceno darinys dėl anksčiau atliktų tyrimų [13]. Atlikus šių bandinių šviesos konversijos kvantinio našumo matavimus nustatyta, kad didžiausias kvantinis našumas yra kai DPA koncentracija polimere PMMA yra 25 w%. Iš 10 paveikslėlyje pateiktos šviesos konversijos kvantinio našumo priklausomybės nuo DPA medžiagos koncentracijos diagramos matoma, kad didėjant DPA koncentracijai bandinyje didesniu šviesos konversijos kvantiniu našumu pasižymi bandiniai polimere PVBVAVAc kaitinti 170 °C temperatūroje. Dėl šios priežasties tolimesniems tyrimams pasirinktas PVBVAVAc polimeras, bandinį kaitinant 170 °C temperatūroje.



9 pav. Pagamintų bandinių serijų su antraceno junginiais (A2, A4, jng2 ir jng3) polimeruose PVBVAVAc (pirma bandinių eilutė) bei PMMA (antra eilutė) nuotraukos. Antraceno junginių koncentracija 25 w%, PtOEP koncentracija 0,01w%, bandiniai polimere PVBVAVAc apdirbti 170 °C temperatūroje, o polimere PMMA apdirbti 240 °C.



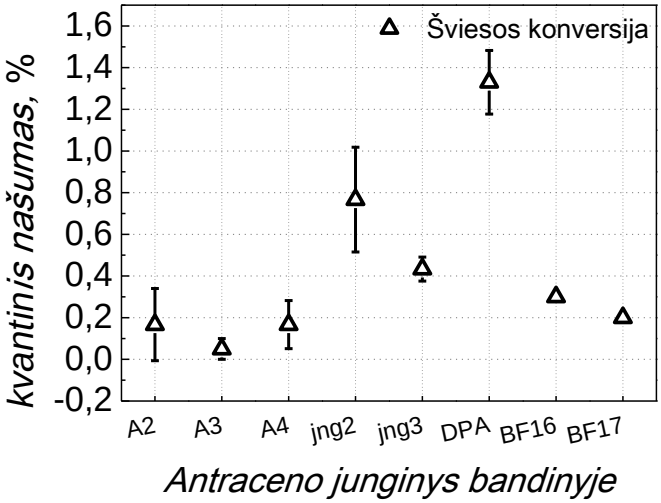
10 pav. Šviesos konversijos kvantinio našumo priklausomybė nuo DPA medžiagos koncentracijos bandinyje, trikampiai žymi bandinius su PMMA polimeru kaitintus 240 °C temperatūroje, apskritimai žymi bandinius su PVBVAVAc polimeru kaitintus 170 °C temperatūroje, kvadratai žymi bandinius su PVBVAVAc polimeru kaitintus 240 °C temperatūroje. Žadinimo bangos ilgis 532 nm. Linijos tik orientyras.

5.2 Antraceno junginių pasirinkimas

Svarbu išsirinkti tinkamiausius modifikuotus antraceno junginius. Dėl aukštos fluorescencijos kvantinio našumo tirpale ir aukšto šviesos konversijos kvantinio našumo pasirinktas difenilantracenas (DPA), panašios struktūros antraceno dariniai: A2, A3, A4, turintys 9 ir 10 pozicijoje papildomų pakaitų, jng2, jng3 su antroje pozicijoje turintys papildomas alkilų grupes bei BF16 ir BF17 9-10 pozicijose fluorenus, (žr. 1 lentelėje). Bandiniai su etalonine medžiaga DPA turi didžiausią fluorescencijos kvantinį našumą ties 25% koncentracija masės atžvilgiu, atsižvelgiant į tai buvo pagaminti bandiniai su panašios struktūros junginiais, kai jų koncentracija taip pat lygi 25w%, o sensibilizatoriaus PtOEP 0,01w%. Suformuotų sluoksnių šviesos konversijos kvantinio našumo, kai žadinimo bangos ilgis 532 nm, diagrama parodyta 11 paveikslėlyje. Iš diagramos matyti, jog didžiausią kvantinį našumą turi bandiniai su A4, jng2, jng3 bei BF16 ir BF17, todėl tolimesni tyrimai atlikti su šiomis medžiagomis.

1 lentelė. Įvairių antraceno junginių fluorescencijos kvantinis THF tirpale, kai medžiagos koncentracija 10^{-6} M. Rezultatai paimti iš [14].

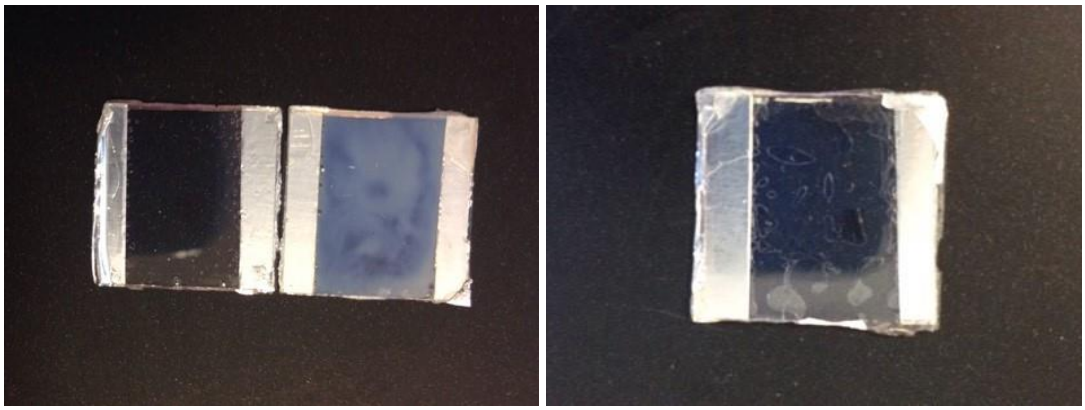
Antraceno junginys	DPA	A2	A3	A4	Jng2	Jng3	BF16	BF17
THF tirpalo ϕ_{FL}, %	94	72	58	78	68	71	69	49



11 pav. Modifikuotų antraceno junginių kvantinis našumas PVBVAVAc polimere kai antraceno junginio koncentracija 25 w%, PtOEP koncentracija 0,01 w%, o sluoksnių formavimo temperatūra 170 °C.

5.3 Pakartotinis bandinių kaitinimas

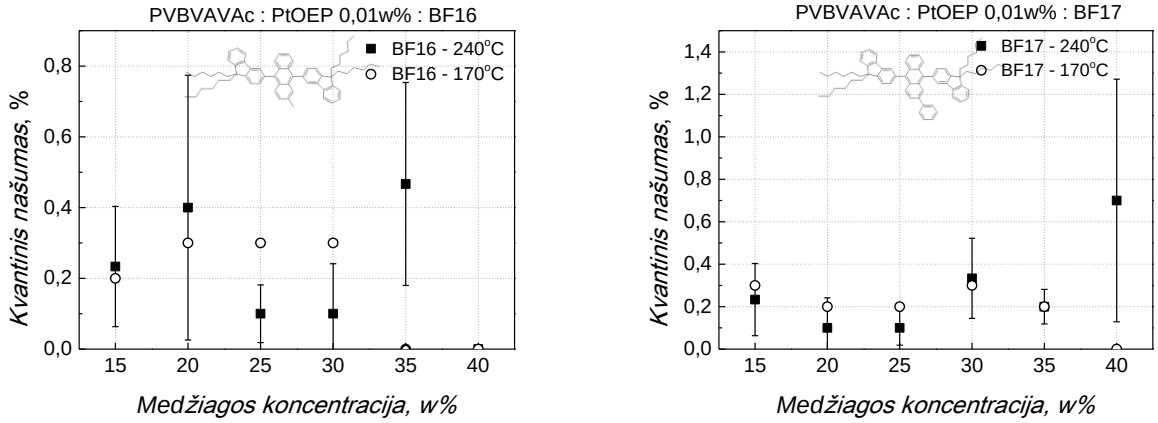
Polimerinių sluoksnių šviesos konversijos kvantinis našumas gali smarkiai priklausyti nuo jų suformavimo technologijos. Pagaminus bandinius buvo pastebėta, kad kai kurie jų yra tik pusiau skaidrūs, turi baltą atspalvį – sklaido šviesą (žr. 12 pav.), manoma, kad galėjo susidaryti agregatų arba neištirpti medžiaga. Šiuos defektus galima mėginti pašalinti pakartotinai pakaitinus.



12 pav. Suformuoti sluoksniai PVBVAVAc polimere ties 170°C (kairėje) ir 240°C (dešinėje).

Pakartotiniam kaitinimui pasirinkti bandiniai su BF16 bei BF17 modifikuotais antraceno junginiais. Tikimasi, kad ties didesne temperatūra medžiaga geriau ištirps ir tolygiau pasiskirstys bandinyje bei išaugs jų šviesos konversijos kvantinis našumas. Buvo pagaminta serija bandinių su modifikuotų antraceno junginių koncentracija nuo 15 iki 40 procentų išreikštos masės dalimi, kaitinat 170°C ir pakartotinai pakaitinus 240°C temperatūroje. Pakartotinai pakaitinus bandinius, buvo matyti, kad dalis medžiagos ištekėjo, jie tapo nebe tokie homogeniški, tačiau likusi medžiaga bandinyje tapo skaidresnė. Buvo išmatuotas šių bandinių šviesos konversijos kvantinis našumas prieš pakartotinį pakaitinimą ir po jo, rezultatai pateikti 13 paveikslėlyje. Kaip matoma iš diagramų, kai

kurių bandinių šviesos konversijos kvantinis našumas padidėjo, kai kurių sumažėjo po pakartotinio pakaitinimo. Bandinių BF16 su 35w% bei BF17 40w% šviesos konversijos kvantinis našumas nuo nulio atitinkamai išaugo iki 0,4% ir 0,7%. Bandiniuose su BF17 didesne koncentracija yra didesnė agregacija, todėl pakartotinai pakaitinus ji sumažėjo ir išaugo našumas, kai tuo tarpu ties mažomis koncentracijomis galėjo įvykti šiluminė degradacija. Vadinasi priklausomai nuo medžiagų koncentracijos, pasiskirstymo bandinyje priklausys kaip reaguos į pakartotinį kaitinimą ar didesnę temperatūrą.



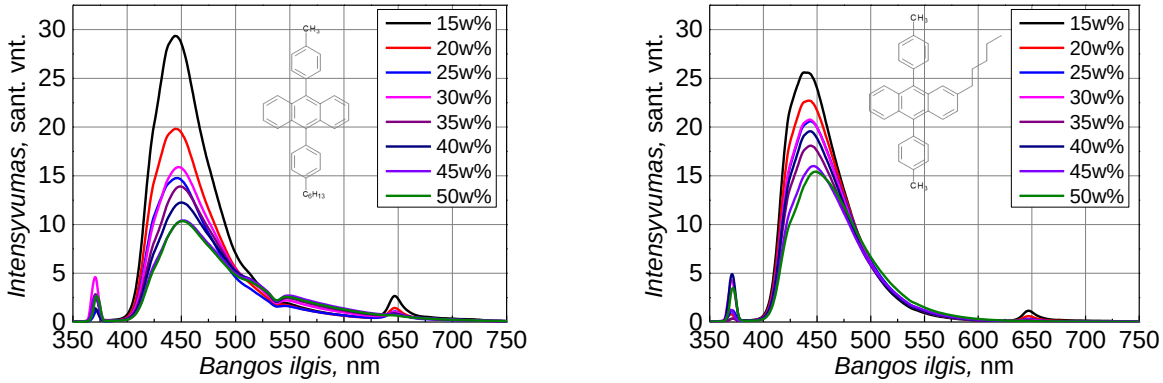
13 pav. Bandinių PVBVAVAc/PtOEP (0,01w%) / antraceno junginys su BF16 ir BF17 esant skirtingoms medžiagų koncentracijos, skirtingai kaitinant šviesos konversijos kvantinis našumas. Žadinimo bangos ilgis 532 nm.

6 Optinės sluoksnių PVBVAVAc/antraceno junginys/PtOEP savybės

6.1 Koncentracinis fluorescencijos gesinimas

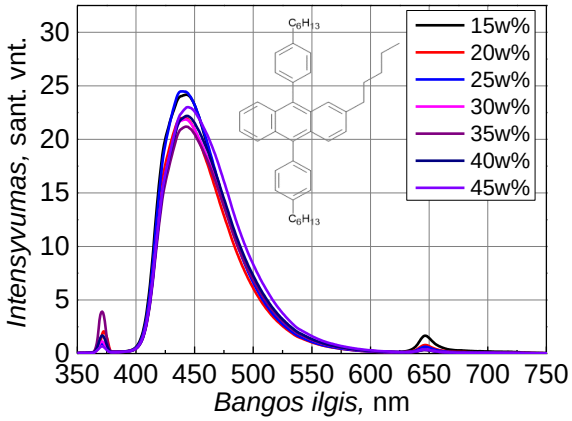
Buvo užfiksuoti šviesą konvertuojančių polimerinių sluoksnių fluorescencijos spektrai bandinius žadinant su ksenono lempa, monochromatoriumi parinktas žadinimo bangos ilgis yra λ=370 nm. 14 paveikslėlyje yra parodyta PVBVAVAc/A4/PtOEP bei PVBVAVAc/jng2/PtOEP bandinių fluorescencijos spektrai. Smailės esančios ties 370 nm atitinka žadinimo bangos ilgį, smailė esanti ties apytiksliai 650 nm yra sensibilizatoriaus fosforescencija. Bandinyje su A4 galima įžvelgti minimumą ties ~532 nm, kuris atitinka PtOEP sugertį, tačiau bandiniuose su jng2 bei jng3 (žr. 15 pav.) porfirino sugertis nėra stebima. Fluorescencija bandiniuose su A4, jng2 ir jng3 yra stebima ruože tarp 400-500 nm. Bandinyje su medžiaga A4 matoma, jog didėjant koncentracijai nuo 15 w% iki 50 w% intensyvumas sumažėja 3 kartus, kai tuo tarpu bandinyje su medžiaga jng2 nėra tokio smarkaus koncentracinio fluorescencijos gesinimo, intensyvumas sumažėja tik ~2 kartus.

a) b)



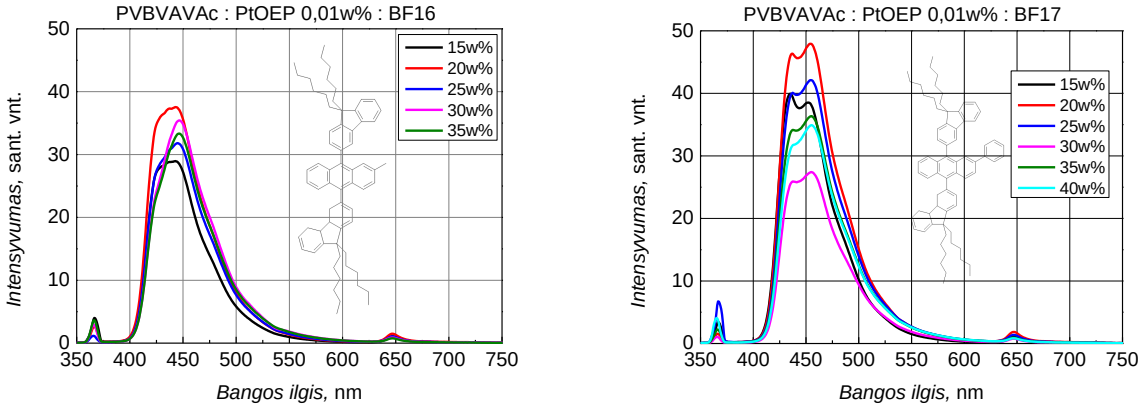
14 pav. Bandinių fluorescencijos spektrai esant skirtingoms medžiagos koncentracijoms masės atžvilgiu, kai žadinimo bangos ilgis λ=370 nm , bandinių apdirbimui naudota 170 °C temperatūra. a) PVBVAVAc/A4/PtOEP (w=0,01%) b) PVBVAVAc/jng2/PtOEP (w=0,01%).

Bandinių su panašios struktūros jng3 ir jng2, kurie turi papildomų alkilo grupių 2 pozicijoje, fluorescencijos spektrai skiriasi. Kintat medžiagos koncentracijai bandinyje su jng2, fluorescencijos intensyvumas sumažėja 5 sant. vnt. Bandiniams su jng3 koncentracinis gesinimas nepasireiškia taip smarkiai kaip su kitoms medžiagoms.



15 pav. PVBVAVAc/jng3/PtOEP (w(PtOEP)=0,01%) bandinio fluorescencijos spektrai esant skirtingoms medžiagos koncentracijoms masės dalies atžvilgiu, kai žadinimo bangos ilgis λ=370 nm, bandiniai apdirbti 170 °C temperatūroje.

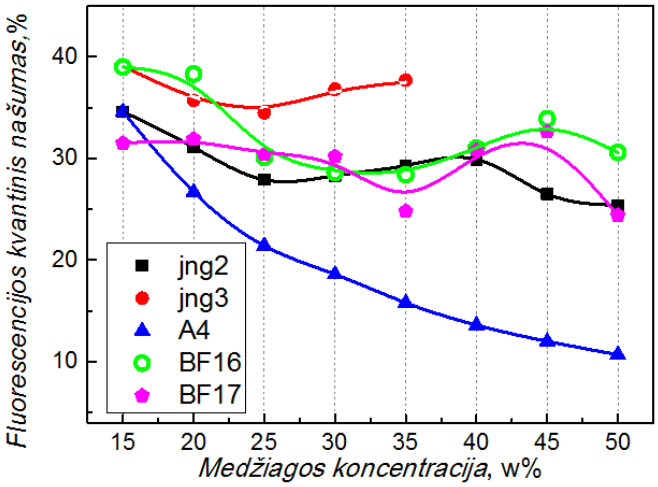
16 paveikslėlyje parodyta polimerinių sluoksnių su BF16 ir BF17 antraceno junginiais fluorescencijos spektrai žadinant 370 nm bangos ilgiu. Iš spektrų matyti, jog bandiniuose yra nežymus koncentracinis fluorescencijos gesinimas, tačiau gesimas yra netolygus, kadangi dėl pakartotinio kaitinimo galėjo pakisti šių medžiagos pasiskirstymas juose. Taip pat, iš 16 paveikslėlio matyti, jog BF16 ir BF17 fluorescencijos spektrai pasižymi virpesine struktūra. Bandinyje su BF16 ryški smailė yra ties 446 nm. O bandinyje su BF17 koncentraciniuose spektruose matyti dvi smailės esančios ties 436 nm ir 454 nm, virpesinei struktūrai įtakos galėjo turėti 9-10 pozicijose prijungti fluorenai.



16 pav. Bandinių su BF16 ir BF17 fluorescencijos spektrai esant skirtingoms medžiagos koncentracijoms masės dalies atžvilgi, kai žadinimo bangos ilgis λ=370 nm, bandiniai suformuoti 240 °C temperatūroje.

Sluoksniuose PVBVAVAc/antraceno junginys/PtOEP įterpiant vis didesnį antraceno junginio molekulių skaičių galima stebėti koncentracinį fluorescencijos gesinimą (žr. 17 pav.). Labiausiai jis pasireiškia bandiniuose su A4 medžiaga. Iš grafiko matyti, kad bandinio su medžiaga A4 fluorescencijos kvantinis našumas krenta nuo 34,6 % iki 10,7 %, tai yra beveik 3.2 karto. Kai

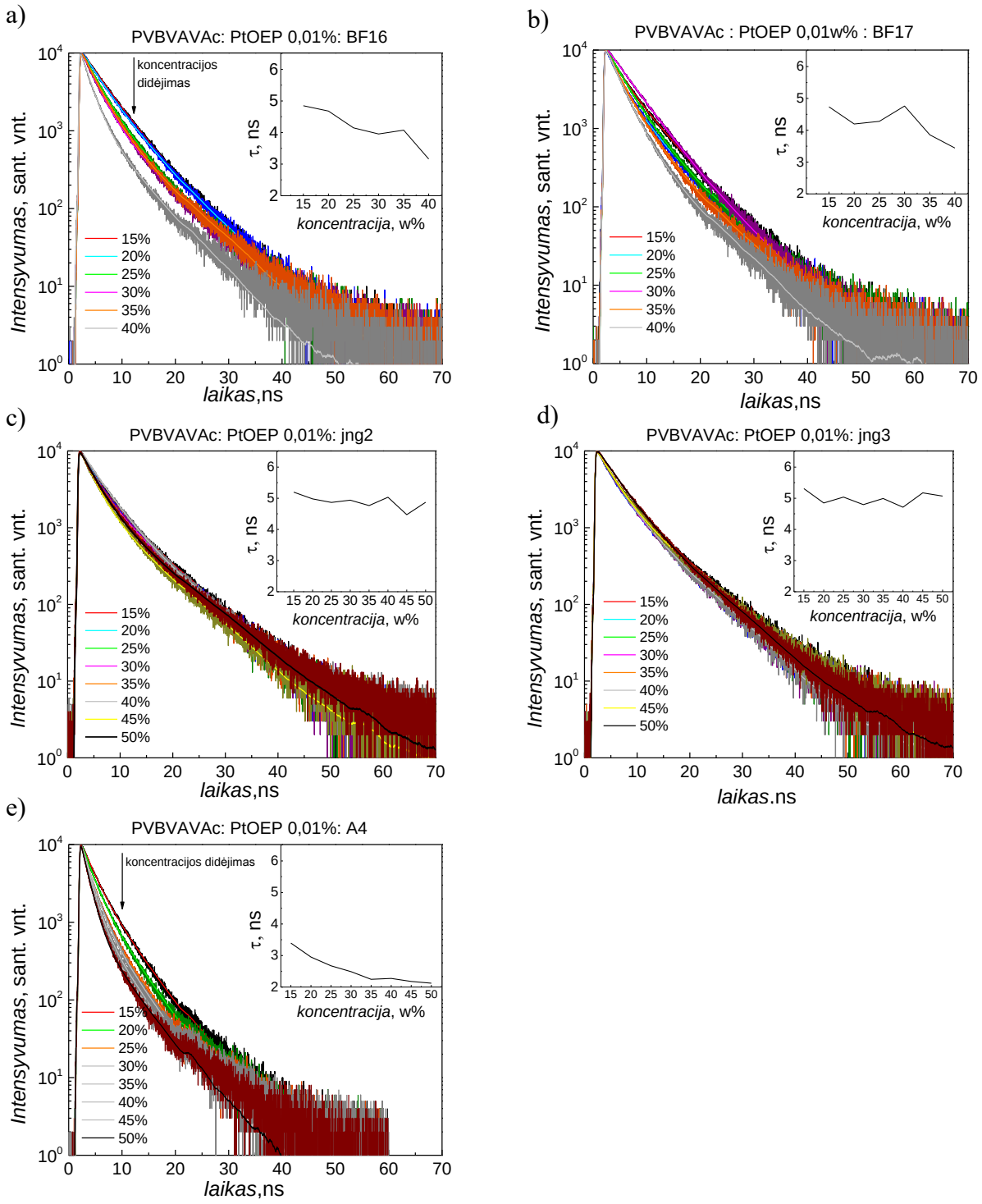
bandiniuose su jng2, jng3, dėl prijungtų alkilo grupių 2 pozicijoje, bei su BF16 ir BF17, dėl prijungtų fluorenų 9-10 pozicijose, fluorescencijos kvantinio našumo mažėjimas nėra toks žymus.



17 pav. Fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo modifikuotų antraceno junginių koncentracijos sluoksniuose PVBVAVAc/antraceno junginys/PtOEP (w=0,01%). Žadinimo bangos ilgis λ=370 nm. Ištisinė linija yra tik orientyras.

Norint įsitikinti rezultatų patikimumu atlikti papildomi matavimai laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu (angl. *time-correlated single-photon counting*, TCSPC). 18 paveikslėlyje pavaizduota tirtų bandinių fluorescencijos kitimas laike ir vidutinės gyvavimo trukmės. Iš bandinių su BF16 ir BF17 antraceno junginiais fluorescencijos kinetikų matyti, jog yra nežymus intensyvumų mažėjimas. Šios grupės bandinių kaip ir kitų grupių kinetikoms pasireiškia dviejų eksponenčių gesimas, iš kurių buvo suskaičiuotos vidutinės gyvavimo trukmės. Kai gesinimas susideda iš kelių eksponenčių, tai rodo, kad medžiagose yra įvairūs sužadinimo relaksavimo būdai, o gyvavimo trukmių sutrumpėjimas didinant medžiagos koncentraciją rodo skirtingą sužadinimo relaksacijos mechanizmų įtakos kitimą [15]. Vidutinės gyvavimo trukmės bandinių su BF16 ir BF17 yra panašios ir didinant medžiagos koncentraciją kinta apytiksliai nuo 5 ns iki 3 ns. Polimerinių sluoksnių su jng2 ir jng3 fluorescencijos kinetikos persikloja, o vidutinių gyvavimo trukmių vertės apie 5 ns. Vadinasi, šiuose bandiniuose nevyksta koncentracinis gesinimas. Bandinių serijai su A4 modifikuotu antraceno junginiu gyvavimo trukmės, didinant koncentraciją nuo 15% iki 50% išreikštų masės dalimi, sumažėjo nuo 3,3 ns iki 2,1 ns.

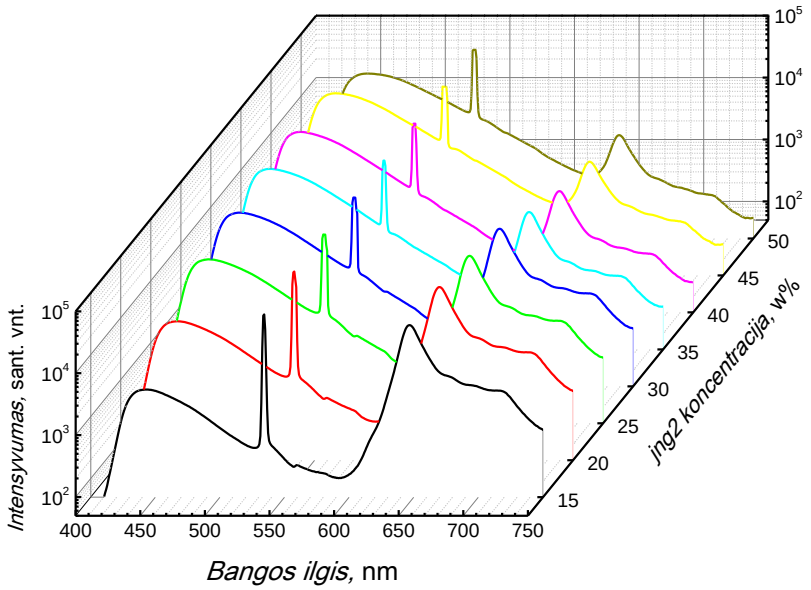
Abiejų grupių BF16, BF17 ir jng2, jng3 fluorescencijos kvantinio našumo matavimai ir kinetikos rodo panašius rezultatus, šiuose bandiniuose didinant koncentraciją yra stebimas nežymus koncentracinis fluorescencijos gesinimas. Tokius rezultatus galėjo lemti molekulėse BF16 ir BF17 prijungti fluorenai 9-10 pozicijose bei molekulėse jng2, jng3 papildomos alkilų grupės 2 pozicijoje. Bandiniams su A4 medžiaga fluorescencijos kvantinis našumas mažėjo didinant koncentraciją, kai tuo tarpu išmatuos kinetikos parodė, kad fluorescencijos gesinimas nėra toks žymus.



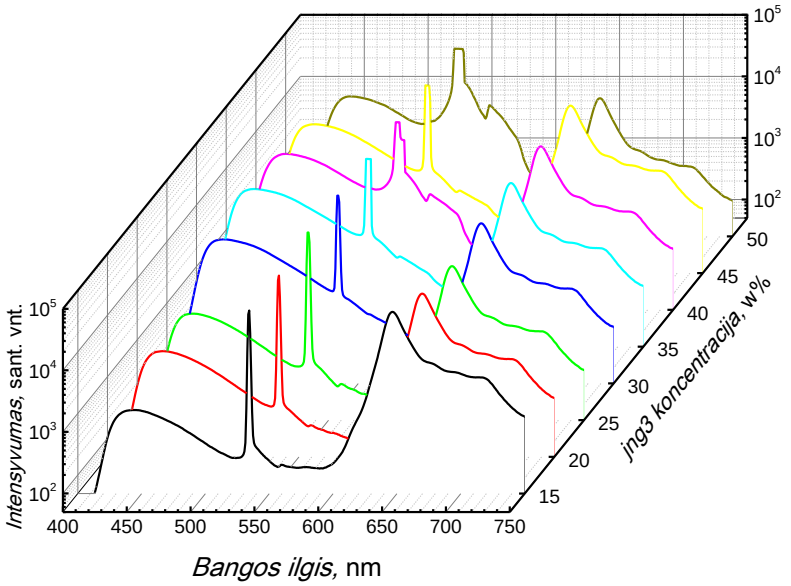
18 pav. Bandinių su a) BF16 b) BF17 c) jng2 d) jng3 ir e) A4 fluorescencijos intensyvumo kitimas laike nuo modifikuotų antraceno junginių koncentracijos sluoksnyje masės atžvilgiu. Įklijoje pavaizduota vidutinės fluorescencijos gyvavimo trukmės nuo junginio koncentracijos.

6.2 Energijos pernaša

Eksitonų migracijos sparta iš PtOEP (donoro) molekulės į antraceno junginio (akceptoriaus) molekulę turi būti pakankama, norint užtikrinti efektyvią tripletinių eksitonų anihiliaciją. Energijos pernašą tarp donoro ir akceptoriaus galima įvertini stebint šviesos konversijos ir fosforescencijos intensyvumų pokyčius esant skirtingoms antraceno junginio koncentracijoms. Paveikslėliuose 19, 20 galima stebėti bandinių su jng2 (žr. 19 pav.) bei bandinių su jng3 (žr. 20 pav.) intensyvumo pokyčius 400-750 nm srityje esant skirtingoms akceptoriaus koncentracijoms plonuose sluoksniuose PVBVAVAc/jng2/PtOEP bei PVBVAVAc/jng3/PtOEP, kur w(PtOEP) = 0,01%, žadinant 532 nm bangos ilgio puslaidininkiniu lazeriu. Ties visomis medžiagų koncentracijomis galima stebėti atitinkamus signalus ties mėlynąja spektro sritimi ~ 420-450 nm, kur signalas atitinka šviesos konversijos uždelstąją fluorescenciją, bei maksimumus ties raudonąja spektro sritimi ~ 646 nm, kurie atitinka sensibilizatoriaus fosforescenciją. Stebimas PtOEP fosforescencijos intensyvumo mažėjimas didinant jng2 bei jng3 koncentracijas (žr. 19, 20 pav.), šis dėsningumas rodo energijos pernašą iš donorinės molekulės PtOEP į akceptorinę antraceno junginio molekulę. Taigi, šviesos konversijos signalo intensyvumas turėtų proporcingai didėti, tačiau taip nėra. Kadangi bandinių sluoksniuose galėjo susidaryti agregatai iš antraceno junginio molekulių, todėl atstumai tarp sensibilizatoriaus ir antraceno junginio molekulių susidaro per dideli ir jis negali perduoti sužadinimo energijos antraceno junginiui.

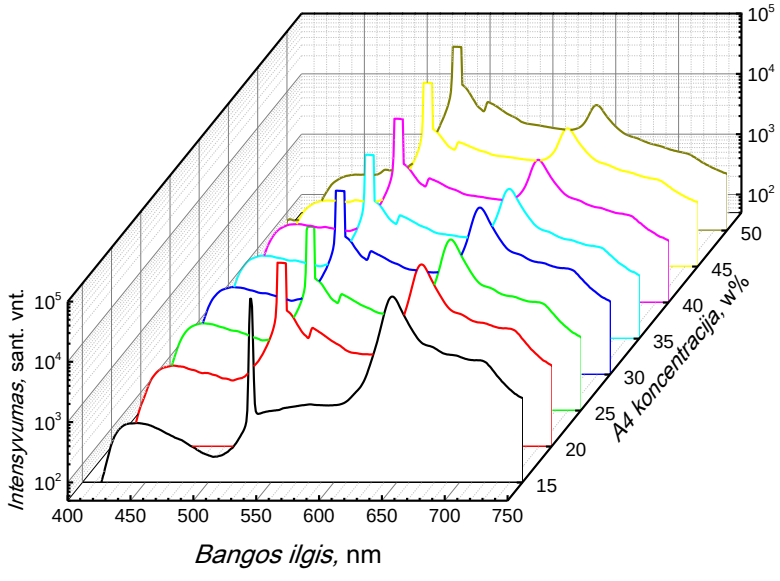


19 pav. PVBVAVAc/PtOEP 0,01w% /jng2 sluoksnio spektras su skirtingoms jng2 koncentracijoms. Žadinimo bangos ilgis λ=532 nm, bandiniai suformuoti170 °C temperatūroje.



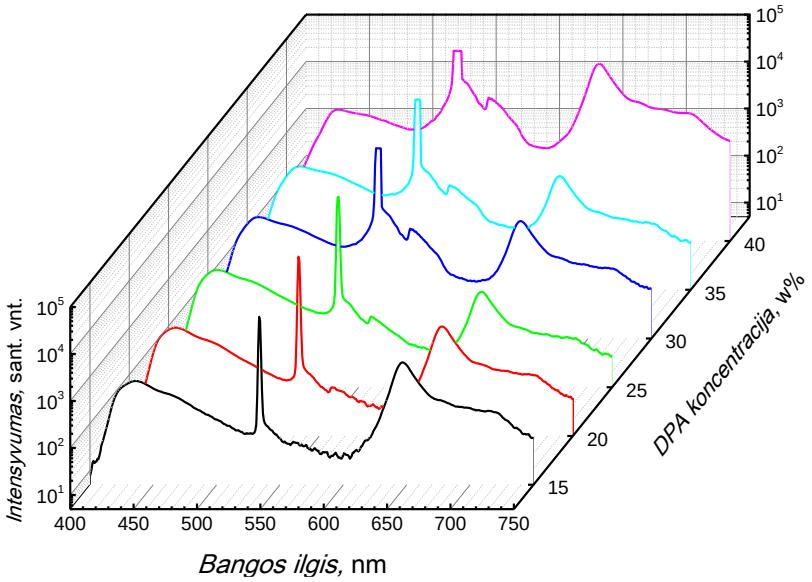
20 pav. PVBVAVAc/PtOEP 0,01w% / jng3 sluoksnio spektras su skirtingoms jng3 koncentracijoms. Žadinimo bangos ilgis λ=532 nm, bandiniai suformuoti170 °C temperatūroje.

Bandiniams su A4 junginiu, esant mažoms jo koncentracijoms, sensibilizatoriaus fosforescencijos intensyvumas ties ~646 nm didesnis nei esant didesnėms antraceno junginio koncentracijoms (žr. 21 pav.). Kai antraceno junginio koncentracija yra maža, atstumas tarp antraceno junginio molekulių yra didelis ir tripletinių eksitonų anihiliacijos tikimybė yra nedidelė, sužadinimas iš PtOEP molekulės negali pereiti A4 molekulėms, o tik išspinduliuoti. Didinant antraceno junginio molekulių skaičių, jos gali pasiskirstyti sluoksnyje taip, kad atsiranda didesnė tikimybė sensibilizatoriaus molekulei būti šalia antraceno junginio molekulės. Tačiau bandinio PVBVAVAc/A4/PtOEP uždelstosios fluorescencijos intensyvumas nėra didelis, nepriklauso nuo antraceno junginio koncentracijos. Tai tik patvirtina, jog junginys A4 yra prastas anihiliatorius šviesos konversijai.



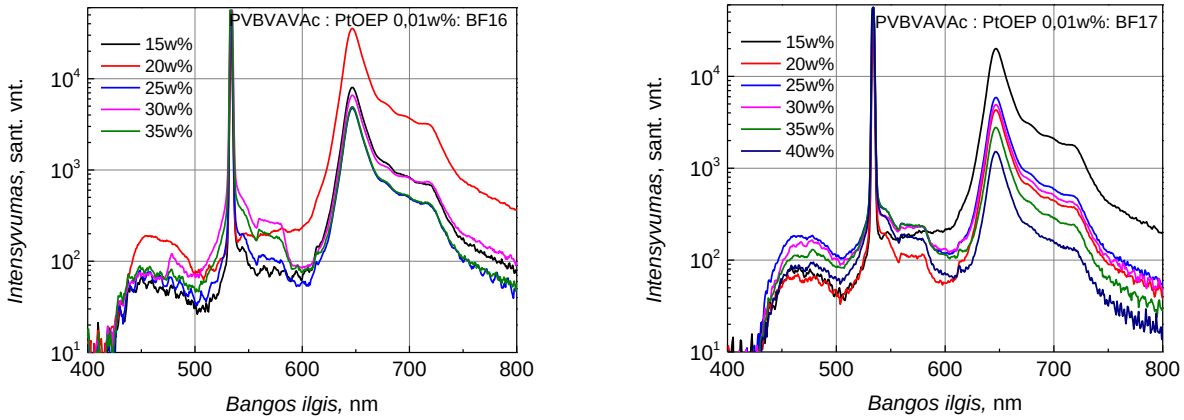
21 pav. PVBVAVAc/PtOEP 0,01w% / A4 sluoksnio spektras su skirtingoms A4 koncentracijoms. Žadinimo bangos ilgis λ=532 nm, bandiniai suformuoti170 °C temperatūroje.

22 pav. parodyta bandinių su junginiu DPA spektrai esant 532 nm sužadinimo bangos ilgiui. Mažiausias fosforescencijos signalas yra ties 25 w% medžiagos koncentracija. Galima teigti, jog ties šia koncentracija efektyviausiai vyksta energijos pernaša iš sensibilizatoriaus molekulių į antraceno junginio molekules. Signalas atitinkantis antraceno junginio uždelstąją fluorescenciją didėjant medžiagos koncentracijai tolygiai auga. Ties didesnėmis antraceno junginio koncentracijomis yra stebimas signalo įsisotinimas, kadangi bandiniai barsto šviesą, CCD detektorius įsisotina, todėl signalas ir išauga [16].



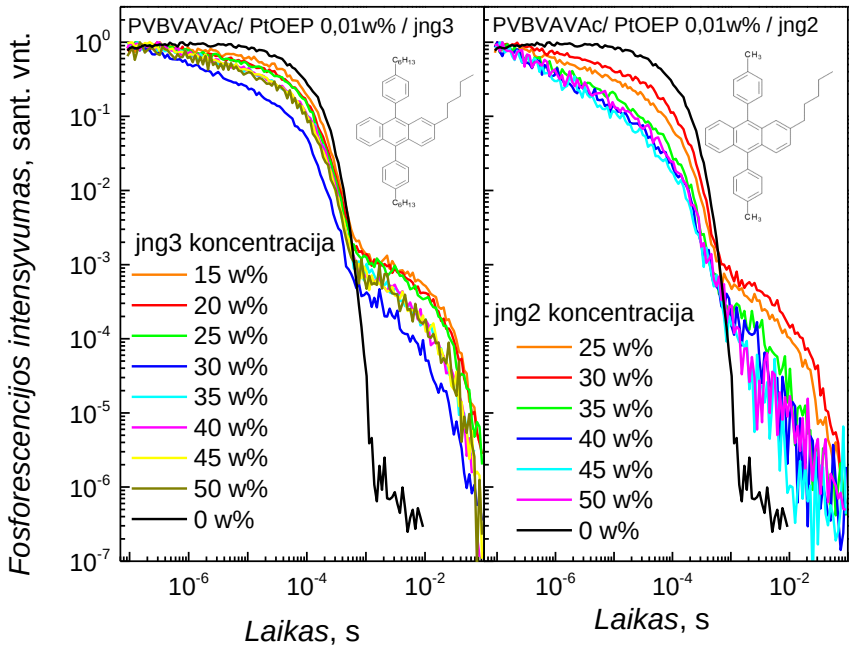
22 pav. PVBVAVAc/PtOEP 0,01w% /DPA sluoksnio spektras su skirtingoms DPA koncentracijoms. Žadinimo bangos ilgis λ=532 nm, bandiniai suformuoti 170 °C temperatūroje.

23 paveikslėlyje parodyta polimerinių sluoksnių su BF16 ir BF17 modifikuotais antraceno junginiais emisijos spektrai. Uždelstosios fluorescencijos signalai bandinių su šiomis medžiagomis nėra aukšti, o sensibilizatoriaus fosforescencijos ties mažomis anihiliatoriaus koncentracijomis didesni ir didinant jo koncentraciją mažėja.



23 pav. PVBVAVAc/PtOEP 0,01w% / antraceno junginys polimerinių sluoksnių spektrai su skirtingoms BF16 ir BF17 koncentracijoms. Žadinimo bangos ilgis λ=532 nm, bandiniai suformuoti 240 °C temperatūroje.

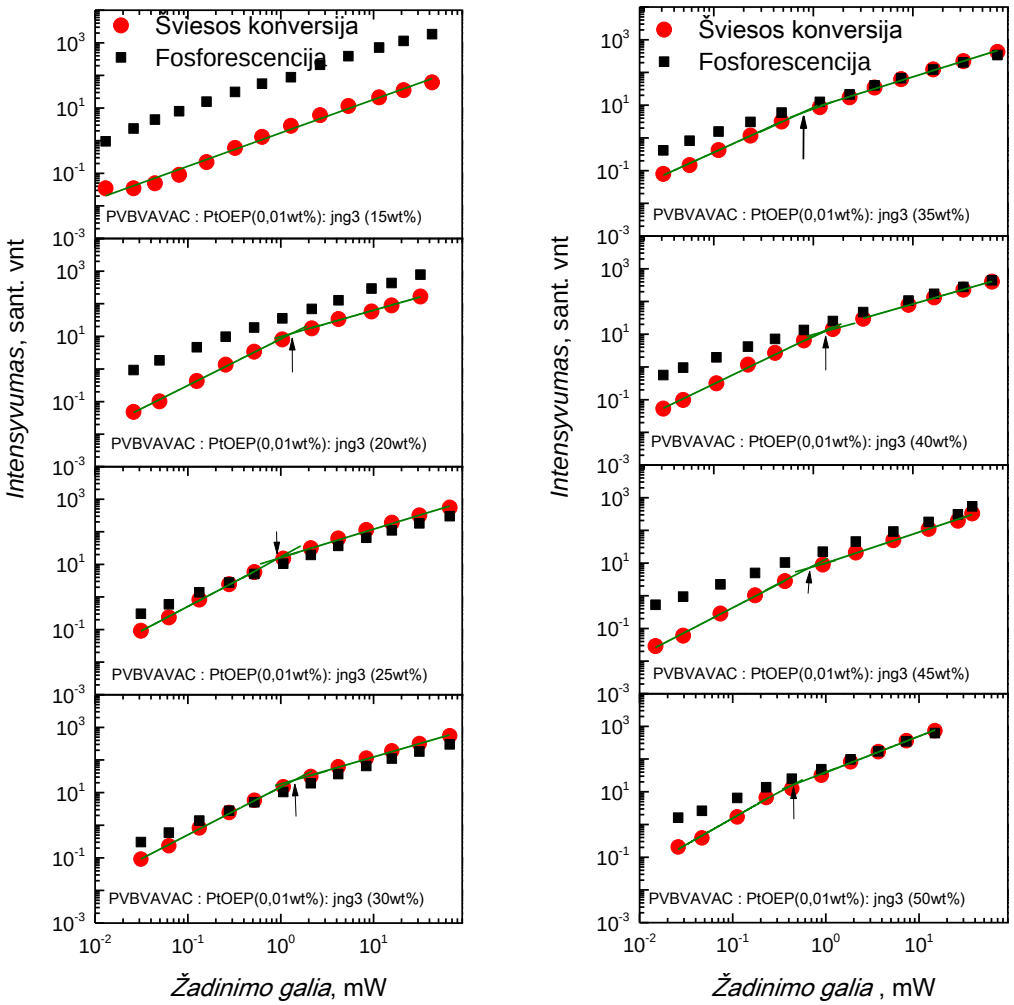
Norint patikrinti tripletinių eksitonų pernašos iš donoro į akceptorių spartą atlikti matavimai kintančio optinio lango metodu, kurio pagalbą galima keisti signalo ekspoziciją ir laikinę delsą. 24 paveikslėlyje parodyta sensibilizatoriaus PtOEP fosforescencijos intensyvumo kitimas laike nuo skirtingos modifikuotų antraceno junginių jng2 ir jng3 koncentracijos masės atžvilgiu polimeriniuose sluoksniuose. Juoda spalva pažymėti bandiniai, kurių sudėtyje yra 0 procentų masės atžvilgiu koncentracijos antraceno junginių. Šiais bandiniais remiamasi norint stebėti energijos pernašą. Atidžiau pažiūrėjus į grafikus galima pastebėti fosforescencijos intensyvumo sumažėjimą ties mažesniais laikas. Ši dalis atspindi energijos pernašą iš donoro į akceptoriaus tripletinę, kadangi didinant akceptoriaus koncentraciją energijos pernašos sparta didėja. Bandiniuose su jng3 didinant medžiagos koncentraciją tripletinių eksitonų energijos pernašos sparta yra mažesnė palyginus su bandiniais kuriuose yra jng2 molekulės. Bandinių serijoje su jng2, didinant medžiagos koncentraciją fosforescencijos gesimas pagreitėja keliomis eilėmis, vadinasi sensibilizatoriaus tripletiniai eksitonai perduodą energiją modifikuoto antraceno molekulėms, kur kas sparčiau. Kaip ir minėta prieš tai, ties didesnėmis medžiagų koncentracijomis, tikimybė įvykti tripletinių eksitonų energijos pernašai yra didesnė, o tai galėjo lemti tokius rezultatus. Ties didesniais laikais, kurie sieka 100µs ir daugiau, bandiniuose su modifikuotais antraceno junginiais yra stebimas fosforescencijos signalas, kai tuo tarpu, bandiniuose su 0 w% intensyvumas krenta. Kadangi jų laikai yra dideli galima teigti, kad tai yra atgalinė energijos pernaša iš modifikuotų antraceno junginių tripletinių būsenų į sensibilizatoriaus tripletines būsenas.



24 pav. Bandinių su skirtingomis jng2 ir jng3 modifikuotų antraceno junginių koncentracijomis fosforescencijos intensyvumo kitimas laike. Bandiniai suformuoti 170 °C, žadinimo bangos ilgis λ=532 nm.

6.3 Šviesos konversija ir fosforescencija

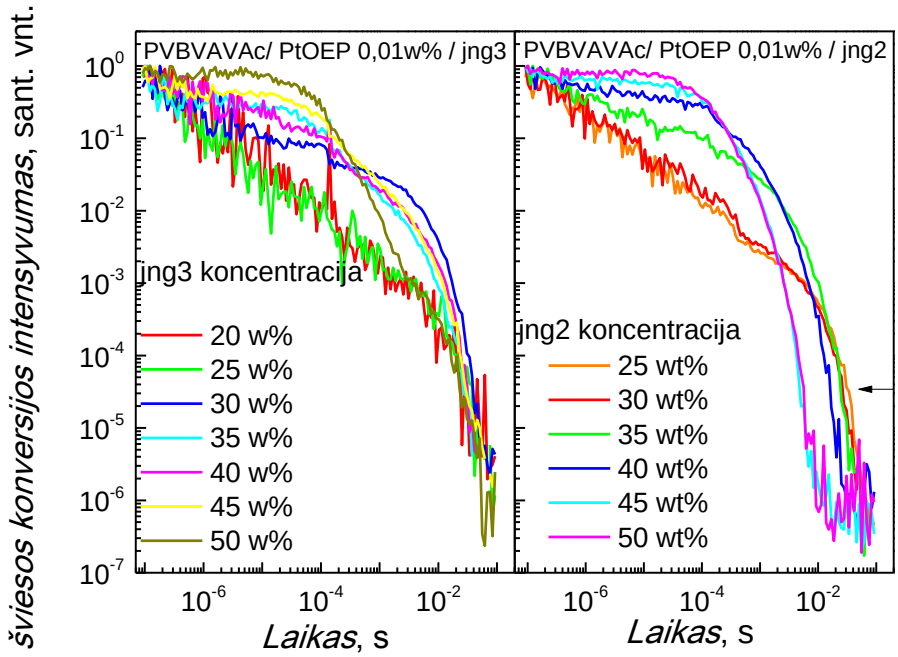
25 paveikslėlyje parodyta šviesos konversijos ir fosforescencijos intensyvumo pokytis nuo sužadinimo galios esant skirtingoms modifikuoto antraceno jng3 koncentracijoms. Žadinimui naudotas 532 nm diodinis lazeris, o galia keičiama tarp lazerio ir bandinio įterpiant skirtingo optinio tankio filtrus. Fosforescencijos intensyvumas nuo žadinimo galios tankio turi tiesinę priklausomybę, tiesiškai didėja sužadintų PtOEP molekulių skaičius. Tuo tarpu šviesos konversijai ties mažomis galiomis pasireiškia kvadratinė priklausomybė, o ties didesne galia yra tiesinė priklausomybė. Toks elgesys yra charakteringas tripletinių eksitonų anihiliacijos bruožas. Kvadratinė priklausomybė atitinka spontaninę modifikuotų antraceno molekulių tripletinių eksitonų nykimą. O tiesinė priklausomybė atitinka tripletinių eksitonų nykimą dėl tripletinių eksitonų anihiliacijos (TTA) [17].



25 pav. Šviesos konversijos ir fosforescencijos intensyvumo priklausomybė nuo žadinimo galios polimeriniuose sluoksniuose, kai yra skirtingos jng3 koncentracijos masės atžvilgiu, PtOEP - 0,01w%. Bandiniai suformuoti 170 °C, žadinimo bangos ilgis λ=532 nm. Rodyklėlė žymi slenkstį tarp kvadratinės ir tiesinės priklausomybių.

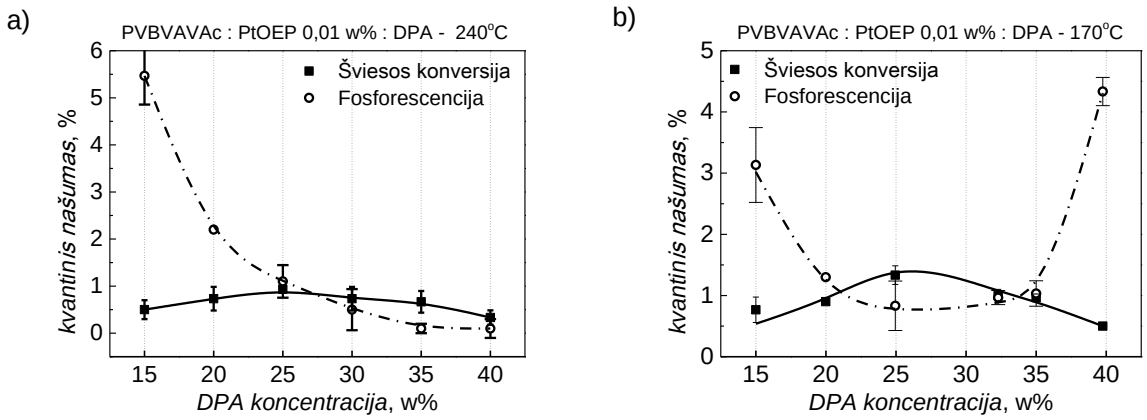
Anihiliatoriaus tripletinių eksitonų gesinimą galima stebėti iš šviesos konversijos uždelstosios fluorescencijos kinetikų didinant modifikuotų antraceno molekulių skaičių polimeriniuose sluoksniuose (žr. 26 pav.). Bandiniuose su jng2 didinant medžiagos koncentraciją ties milisekundžių

skale yra stebimas dominuojantis tripletinių, o ne singuletinių eksitonų gesinimas. Toks nespindulinis tripletinių eksitonų gesinimas galėjo įvykti dėl gaminimo metu buvusio sąlyčio su deguonimi. Tačiau su deguonimi susiję nespinduliniai vyksmai nėra dominuojantys [13]. Bandinyje su jng3 esant eksponentiniams gesinimas nėra toks ryškus tripletinių eksitonų gesinimas.



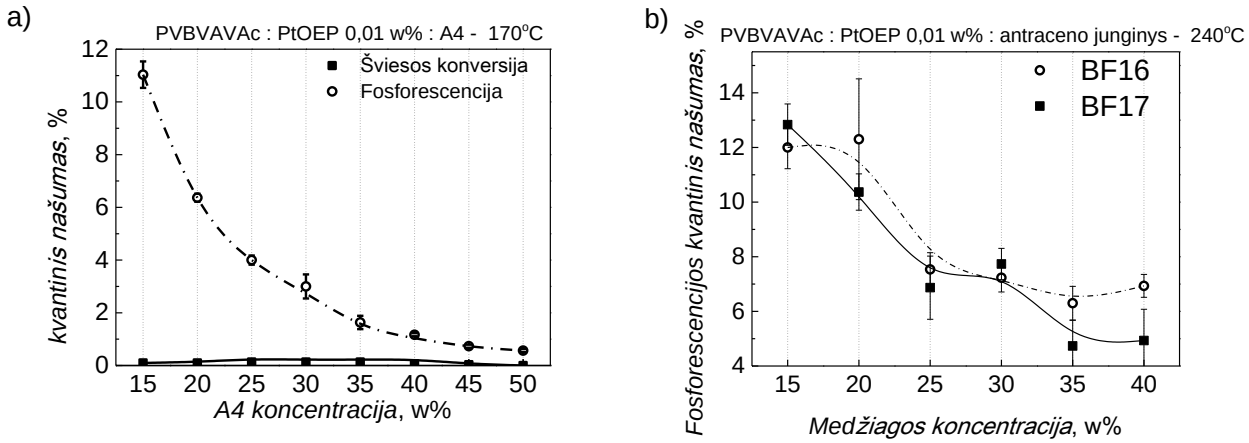
26 pav. Šviesos konversijos intensyvumo kitimas laike esant skirtingoms jng2 ir jng3 koncentracijoms polimeriniuose sluoksniuose su PtOEP. Bandiniai suformuoti 170 °C, žadinimo bangos ilgis λ=532 nm.

Šviesos konversijos bei fosforescencijos kvantinio našumo rezultatai bandinių su DPA, A4, BF16, BF17 bei jng2, jng3 yra parodyti 27, 28, 29 paveikslėliuose. Kaip ir minėta prieš tai fosforescencijos kvantinio našumo mažėjimas didėjant modifikuoto antraceno junginio koncentracijai sluoksnyje demonstruoja tripletinių eksitonų energijos pernašą iš donoro į akceptoriaus molekulę. Toks vyksmas stebimas bandiniuose su DPA kai apdirbimui naudota 240 °C temperatūra (žr. 27 pav., a). 27 b) paveikslėlyje matyti, jog didėjant DPA koncentracijai bandinyje fosforescencijos kvantinis našumas kinta netolygiai. Fosforescencijos kvantinis našumas krenta DPA koncentracijai kintant nuo 15 w% iki 25 w% ir didėja didinant DPA koncentraciją, o ties 40 w% yra didžiausias, kai tuo tarpu šviesos konversijos mažiausias. Manoma, jog tai yra dėl molekulės struktūros, tokios struktūros molekulės glaudžiai pakuojasi ir susidaro agregatai. Tokiu atveju anihiliatoriaus molekulės lokalizuojasi. Atstumai padidėja, sensibilizatorius nebegali perduoti sužadinimo energijos antraceno junginio molekulei ir yra stebima fosforescencija iš anihiliatoriaus molekulės.



27 pav. Fosforescencijos ir šviesos konversijos kvantinis našumas nuo skirtingos medžiagos koncentracijos sluoksniuose su DPA a) kai bandiniai suformuoti 240 °C temperatūroje ir b) 170 °C temperatūroje. Žadinimo bangos ilgis 532 nm. Punktyrinė bei ištisinė linijos yra tik orientyras.

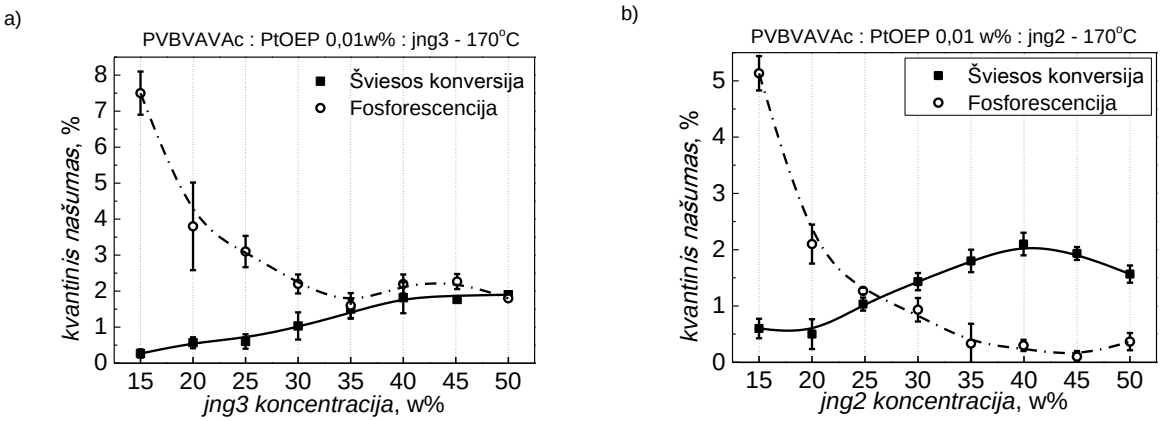
Bandiniuose su medžiaga A4 (žr. 28 pav. a) fosforescencijos kvantinis našumas, didinant medžiagos koncentraciją, sumažėjo nuo 11 % iki 0,5 %. Medžiagos koncentracijai bandinyje kintant nuo 25 w% iki 50 w% fosforescencijos kvantinis našumas sumažėja 22 kartus, kai tuo tarpu šviesos konversijos kvantinis našumas išlieka nepakitęs. Bandiniuose su BF16 ir BF17 šviesos konversijos kvantinis našumas didinant medžiagos koncentraciją beveik nepakinta ir yra mažiau už 1 % (žr. 13 pav.). Galima, teigti, nesvarbu kokia yra modifikuoto antraceno junginio koncentracija šiuose bandiniuose, tai nepadidins šviesos konversijos kvantinio našumo. Tai galėjo nutikti dėl medžiagos agregavimosi, terminės degradacijos bei netolygaus medžiagos pasiskirstymo bandinyje.



28 pav. a) Fosforescencijos ir šviesos konversijos kvantinis našumas nuo skirtingos medžiagos koncentracijos sluoksniuose su A4,kai bandiniai suformuoti 170 °C temperatūroje b) Fosforescencijos kvantinis našumas su BF16 ir BF17 - 240°C esant skirtingoms medžiagos koncentracijos sluoksniuose. Žadinimo bangos ilgis 532 nm. Punktyrinė bei ištisinė linijos yra tik orientyras.

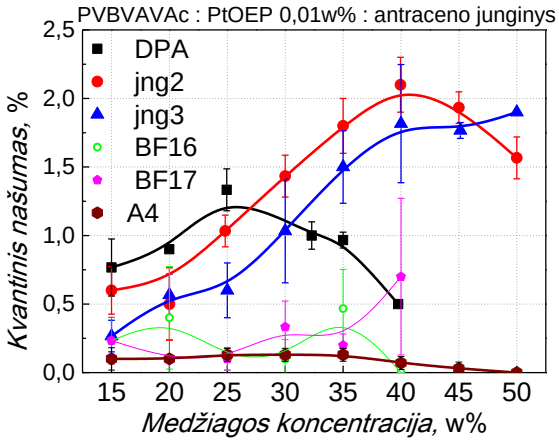
29 paveikslėlyje yra pateikti sluoksnių su panašios struktūros molekulėmis jng3 bei jng2 šviesos konversijos bei fosforescencijos rezultatai. Sluoksnyje su jng3 fosforescencijos kvantinis našumas yra 3 procentiniais punktais didesnis nei sluoksnyje su jng2 (atitinkamai žr. 29 pav., a, b), kai medžiagos koncentracija yra 15 w%. Tokia molekulių koncentracija nėra didelė, todėl jos gali tolygiai išsidėstyti bandinio tūryje ir yra pakankamai toli viena nuo kitos bei nuo sensibilizatoriaus molekulių. Vadinasi, sensibilizatorius PtOEP sužadinimo energijos neperduoda anihiliatoriaus

modifikuoto antraceno junginio molekulei, o išspinduliuoja. Bandinių su jng2 šviesos konversijos kvantinis našumas netolygiai auga didėjant koncentracijai, ir maksimalią vertę pasiekia ties 40 w%, tačiau toliau didinant koncentraciją mažėja. Priežastys gali būti tos pačios – sluoksnių netolygumas, agregatų susidarymas esant didelei koncentracijai. Didėjant medžiagos jng3 koncentracijai kvantinis našumas auga ir maksimalią vertę pasiekia ties 50 w%, tai galėjo lemti didesnis skaičius prijungtų alkilo grupių, kurios neleidžia antraceno molekulėms glaudžiai pakuotis ir sudaryti agregatams.



29 pav. Fosforescencijos ir šviesos konversijos kvantinis našumas nuo skirtingos medžiagos koncentracijos sluoksniuose su a) jng3 ir b) jng2, kai bandiniai suformuoti 170 °C temperatūroje. Žadinimo bangos ilgis 532 nm. Punktyrinė bei ištisinė linijos yra tik orientyras.

Šio darbo tikslas kvantinio našumo didinimas polimeriniuose sluoksniuose modifikuojant antraceno junginių struktūrą. 30 paveikslėlyje parodyta bandinių su jng3, jng2, DPA, BF16, BF17 bei A4 šviesos konversijos kvantinio našumo priklausomybė nuo skirtingos anihiliatoriaus koncentracijos sluoksniuose su sensibilizatoriumi PtOEP (w(PtOEP)=0,01%) polimere PVBVAVAc, kai žadinimui naudotas 532 nm bangos ilgio puslaidininkinis lazeris. Bandiniuose su BF16,BF17 ir A4 šviesos konversijos kvantinis našumas yra neaukštas ir nesiekia 1%. BF16, BF17 yra prailgintos, masyvios molekulės jos galėjo agreguotis, susidaryti mažai tripletinių eksitonų ir termiškai degraduoti. Bandiniuose su A4 medžiaga įvyko terminė degradacija, dėl kurios šviesos konversijos kvantinis našumas yra ~ 0%. Bandiniai su etalonine medžiaga DPA kaip ir tikėtasi didėja ir didžiausią kvantinį našumą pasiekia ties 25 w% medžiagos koncentracija masės atžvilgiu (1,2 %).Tačiau įterpiant vis didesnį molekulių skaičių, polimerinių sluoksnių šviesos konversijos kvantinis našumas pradeda mažėti. Bandiniai su jng3 didžiausią kvantinį našumą pasiekia esant 50 w% koncentracijai, o šviesos konversijos kvantinio našumo vertė lygi 1,9 %. Bandiniai su jng2 didžiausią kvantinį našumą pasiekia ties 40% medžiagos koncentracija masės atžvilgiu, o jos vertė siekia net 2,1 %. Tokiems aukštiems rezultatams įtakos galėjo turėti 2-oje pozicijoje prijungtos pentilo grupės bei 9-10 pozicijose prijungtos alkilų grupės.



30 pav. Šviesos konversijos kvantinis našumas su skirtingais antraceno junginiais polimeriniuose sluoksniuose. Bandiniai DPA, jng2, jn3, A4 formuoti170°C temperatūroje, BF16 ir BF17 240 °C. Ištisinės linijos yra tik orientyras.

Išvados

- Polimerinė matrica PVBVAVAc dėl žemesnės formavimo temperatūros yra tinkamesnė už PMMA, taip yra sumažinama modifikuotų antraceno junginių šiluminė degradacija.
- Modifikuoti antraceno junginiai BF16 ir BF17 yra netinkami šviesą konvertuojančių sluoksnių gamybai, nes 9-oje ir 10-oje pozicijose esantys fluorenai mažina tripletinių eksitonų anihiliaciją.
- Papildomos pentil grupės 2-oje pozicijoje junginiuose jng2 ir jng3 sumažina fluorescencijos koncentracinį gesinimą bei leidžia realizuoti aukštą(2,1%) šviesos konversijos kvantinį našumą bandinyje su jng2, kai koncentracija 40 w%, ir 1,9 % našumą bandinyje su jng3, kai koncentracija 50 w%.

Literatūros sąrašas

[1] S. H. C. Askes *et al.*, Imaging Upconverting Polymersomes in Cancer Cells: Biocompatible Antioxidants Brighten Triplet-Triplet Annihilation Upconversion, *Small*, vol. 12, no. 40, pp. 5579–5590, 2016.

[2] V. Gray, D. Dzebo, M. Abrahamsson, B. Albinsson, and K. Moth-Poulsen, Triplet-triplet annihilation photon-upconversion: towards solar energy applications., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 16, pp. 10345–10352, 2014.

[3] Proceedings of the Chemical Society. December 1962, *Proc. Chem. Soc.*, no. December, pp. 373–401, 1962.

[4] H. Lin and F. Bai, *Electronic Process in Organic Solids*. Wiley-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA, 2013.

[5] S. Wenham, M. Green, and M. Watt, *Applied Photovoltaics*. B,Sydney: Bridge Printery, 1994.

[6] S. Juršėnas, *Organiai puslaidininkiai*. Vilnius, 2008.

[7] A. Gruodis, *Liuminescencija*. Vilnius BMK, 2008.

[8] Y. C. Simon and C. Weder, Low-power photon upconversion through triplet–triplet annihilation in polymers, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 39, pp. 20817–20830, 2012.

[9] M. Pope and C. Swenberg, Electronic processes in organic solids, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 35, pp. 613–55, 1984.

[10] F. Perrin and A. Chim, Théorie quantique des transferts d'activation entre molécules de même espèce. Cas des solutions fluorescentes, *Physique*, vol. 17, p. 283, 1932.

[11] Pope Martin and Swenberg Charles E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, 1999.

[12] J. C. de Mello, H. F. Wittmannn, and R. H. Friend, An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency, *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 3, p. 230, 1997.

[13] S. Raišys, K. Kazlauskas, S. Juršenas, and Y. C. Simon, The Role of Triplet Exciton Diffusion in Light-Upconverting Polymer Glasses, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 24, pp. 15732–15740, 2016.

[14] T. Serevičius *et al.*, Non-symmetric 9,10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 15, pp. 7089–

101, 2014.

[15] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2006.

[16] J. Hynecek, Electron-Hole Recombination Antiblooming for Virtual-Phase CCD Imager, *IEEE*, vol. ED-30, no. 8, pp. 941–948, 1983.

[17] A. Haefele, J. Blumhoff, R. S. Khnayzer, and F. N. Castellano, Getting to the (Square) root of the problem: How to make noncoherent pumped upconversion linear, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 299–303, 2012.

[18] S. Baluschev, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda, and G. Wegner, Up-conversion fluorescence: Noncoherent excitation by sunlight, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 14, pp. 7–9, 2006.

Greta Bučytė

NEKOHERENTINĖ ŠVIESOS KONVERSIJA MODIFIKUOTUOSE ANTRACENO JUNGINIUOSE

Anotacija

Šviesos konversija paremta tripletinių eksitonų anihiliacija gali vykti, kai sužadinimui naudojama mažo galios tankio nemonohromatinė šviesa [18].Ši savybė yra patraukli saulės energijos gamyboje, kadangi saulės celių efektyvumas yra santikinai mažas. Tačiau, toks taikymas dar nėra naudojamas, kadangi šviesą konvertuojančių polimerinių sluoksnių našumas yra per mažas. Mažą našumą lemia anihiliatoriaus agregacija polimere bei koncentracinis gesinimas [13]. Manoma, kad naujų modifikuotų medžiagų naudojimas padės pagaminti našesnius šviesą konvertuojančius sluoksnius nei gaminant iš standartinių klasikinių medžiagų.

Šiame darbe polimerinių šviesą konvertuojančių sluoksnių gamybai naudoti sensibilizatorius PtOEP, modifikuoti antraceno junginiai polimere PVBVAVAc, pasitelkiant bandinių formavimo iš lydalo technologiją. Modifikuotų antraceno junginių koncentracija bandiniuose kito nuo 15 iki 50 procentų masės atžvilgiu. Suformavus sluoksnius, buvo išmatuoti fluorescencijos, uždelstosios fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai, nustatytas liuminescencijos kvantinis našumas bei išmatuotos liuminescencijos kinetikos.

Gauti rezultatai parodė, kad papildomos alkilų grupės antraceno junginiuose jng2 ir jng3 žymiai sumažina koncentracinį fluorescencijos gesinimą, leisdamas suformuoti sluoksnius su didesne medžiagos koncentracija bandinyje. Didelė anihiliatoriaus koncentracija tikėtina pagerina tripletinių eksitonų difuzija, kurios dėka galima padidinti šviesos konversijos kvantinį našumą polimeriniuose sluoksniuose. Taigi, didžiausias šviesos konversijos kvantinis našumas (2,1 %) pasiektas bandinyje su antraceno junginiu jng2, kai koncentracija yra 40 w%. O sluoksniuose su jng3 šviesos konversijos kvantinis našuma didėja didėjant medžiagos koncentracijai ir siekia 1,9 % ties 50 w%.

Greta Bučytė

NONCOHERENT LIGHT UPCONVERSION IN MODIFIED ANTHRACENE COMPOUNDS

Summary

Light upconversion via sensitized triplet-triplet annihilation allows to upconvert polychromatic light even at relatively low excitation power densities [18]. This feature is very attractive for solar energy harvesting, as the radiation power is sufficient for the process to take place. However, for the practical applications the efficiency of upconverting polymer films is still too low due to several factors. One of the main factors is aggregation of the emitter in polymer matrix and aggregation-induced emission quenching [13]. To this end, the aim of this work is chemical modification of anthracene compounds to reduce emitter self-quenching and achieve high upconversion efficiency.

For this study, upconverting films based on sensitized platinum-octaethylporphyrin (PtOEP) and modified anthracene compounds in poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) (PVBVAVAc) polymer were fabricated by melt processing technique. The concentration of anthracene compounds in the polymer matrix was chosen to vary from 15 wt% to 50 wt%. The PtOEP/anthracene compound/PVBVAVAc films were evaluated by measuring fluorescence, phosphorescence and upconversion spectra, estimating their emission quantum yields and kinetics.

The obtained data showed that complementary alkyl groups in anthracene compounds (jng2 and jng3) significantly reduce self-quenching effects and enable fabrication of upconverting films with high emitter concentrations, up to 50 wt%. High emitter concentration facilitates triplet exciton migration essential for achieving high upconversion quantum yield in polymer films. The maximal upconversion quantum yield of 2.1 % was attained in PtOEP/jng2/PVBVAVAc film at 40 wt% of jng2. Upconversion quantum yield of PtOEP/jng3/PVBVAVAc film was found to persistently increase with jng3 concentration reaching its highest value (1.9 %) at 50 wt%.