

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS KATEDRA



Paulius Imbrasas
Trečios kartos organinių šviestukų su naujais triazino junginiais
optimizavimas

Magistro studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų studijų programa

Studentas
Darbo vadovas
Recenzentas
Katedros vedėjas

Paulius Imbrasas
dr. Karolis Kazlauskas
doc. Pranciškus Vitta
prof. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2017

Turinys

Įvadas	3
1 Teorinis įvadas	5
1.1 Molekulinės orbitalės	5
1.2 Fluorescencija ir fosforescencija	7
1.3 Eksitonų difuzija ir gesinimas	10
1.4 Šiluma aktyvuojama uždelstoji fluorescencija	11
2 Organinio šviestuko sandara ir veikimo principai	13
2.1 Organinio šviestuko struktūra.....	13
2.2 Fluorescentiniai ir fosforescenciniai OLED.....	15
2.3 TADF OLED.....	16
2.4 Šviesos ištrūka OLED.....	18
2.5 OLED našumo apskaičiavimas.....	18
3 Tyrimo metodika ir naudojami organiniai puslaidininkiai	21
3.1 Sugerties, fluorescencijos ir uždelstosios fluorescencijos gesimo matavimo metodika.....	21
3.2 Vakuuminis garinimas	22
3.3 Darbe naudojami junginiai	23
4 Tyrimo rezultatai.....	25
4.1 DFT skaičiavimai.....	25
4.2 TADF junginių spindulinės savybės skirtingose matricose	27
4.3 Laikinės TADF junginių priklausomybės	28
4.4 TADF junginių temperatūrinės priklausomybės	30
4.4.1 TpCZ temperatūrinė priklausomybė	30
4.4.2 TmCZ temperatūrinė priklausomybė.....	31
4.5 TmCZ OLED.....	33
Išvados.....	37
Literatūros sąrašas.....	38
Santrauka.....	42
Summary	43

Ivadas

Puslaidininkiai, pagaminti iš organinių molekulių ir jų junginių, vadinami organiniais puslaidininkiais. Šie puslaidininkiai plačiai pritaikomi organinėje optoelektronikoje – organiniuose šviestukuose, fotovoltiniuose elementuose, jutikliuose, plonasluoksniuose tranzistoriuose ir pan. [1] – [3]. Taip pat patraukli galimybė juos panaudoti biotechnologijose. Organinių puslaidininkių technologija yra sąlyginai jauna – pirmieji šiuolaikiniai organiniai šviestukai ir saulės elementai pademonstruoti aštunto dešimtmečio pabaigoje [4].

Populiariausia organinių puslaidininkių pritaikymo sritis – organiniai šviestukai (angl. k. *organic light emitting diode*, OLED) [2], [3]. Jų pagrindiniai pranašumai – platus pritaikymas, lankstumas, sąlyginai maža kaina [1]. Dėl to šie prietaisai jau dominuoja mažų vaizduoklių (išmaniųjų telefonų, planšetinių kompiuterių) rinkoje [5]. Norint, kad OLED technologija taptų pagrindinė tokiose pritaikymuose kaip namų apšvietimas ar didelės įstrižainės televizijos vaizduokliai reikia išspręsti kylančias problemas, susijusias su didelio ploto vaizduoklių gamyba, baltos šviesos gavimu, skirtingų spalvų pikselių išdėstymu, o kartu ir mėlynos-violetinės srityje veikiančių šviestukų ilgaamžiškumu [1]. Šiuolaikiniai pramonėje gaminami OLED prietaisai paremi fosforescencinėmis medžiagomis, kurios savyje turi sunkiųjų metalų atomus. Taip išvengiamas našumo ribojimas dėl mažos, sunkiųjų metalų atomų neturinčių fluorescentinių junginių, spindulinės rekombinacijos, kuri nulemta sukinių statistikos [8]. Organiniuose puslaidininkiuose pagrindiniai sužadainimai yra eksitonai – neutralios kvazidalelės, sudarytos iš elektrono ir skylės poros [6], [7]. Įprasti fluorescentiniai spinduoliai gali panaudoti tik ketvirtį sukuriamų eksitonų – singletinius, o fosforescenciniai dar ir tripletinius. Pastarieji gali rekombinuoti spinduliniu būdu dėl našios interkombinacinės konversijos (angl. k. *intersystem crossing*, ISC), apspręstos stiprios sukinio-orbitos sąveikos, kylančios dėl metalo atomo [1], [2], [8]. Visgi metalo (iridžio, platinos ir pan.) atomus turintys junginiai yra brangesni, o antra vertus, violetinėje-mėlynoje srityje spinduliuojantys junginiai dar ir gyvuoja trumpiau.

Pastaraisiais metais didelis susidomėjimas kilo šiluma aktyvuojama uždelstąja fluorescencija (angl. k. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) – mechanizmu, kuris patraukliausias minėtoms problemoms spręsti. OLED, pagaminti su TADF spinduoliais, vadinami trečios kartos organiniais šviestukais [1]. TADF yra paremtas atgaline interkombinacine konversija (angl. k. *reverse intersystem crossing*, RISC). Šio proceso metu tripletiniai eksitonai virsta singletiniais ir gali rekombinuoti spinduliniu būdu [9]. Taip sykiu atsikratoma brangių metalo atomų įterpimo į organines molekules, o drauge gali būti išspręsta ilgaamžiškumo problema. Tačiau TADF mechanizmas pradėtas plačiau nagrinėti tik pastarąjį penkmetį, todėl universalios molekulės ir prietaisų struktūros dar neatrastos [1]. Dėl to TADF pasižyminčių organinių junginių paieška ir juos

naudojančių šviestukų optimizavimas – aktualūs tyrimų keliai šiuolaikinėje organinės optoelektronikos srityje.

Magistro baigiamojo darbo tikslas yra panaudoti naujus, TADF reiškiniu pasižyminčius, triazino junginius organiniuose šviestukuose ir atlikti šviestukų optimizavimą siekiant maksimalaus našumo. Darbo tikslui pasiekti keliamos užduotys:

1. įvertinti fotoluminescencines bei TADF turimų triazino junginių savybes,
2. suformuoti OLED prietaiso su TADF junginiais prototipą,
3. atlikti prietaiso optimizavimą, realizuoti našų ($\text{EQE} > 5\%$) TADF OLED.

1 Teorinis įvadas

1.1 Molekulinės orbitalės

Organinės molekulės dažniausiai būna sudarytos iš anglies, azoto, deguonies, sieros, vandenilio atomų. Bet kokią molekulę, kurią sudaro n atomų, galima aprašyti Schrödinger lygtimi:

$$\hat{H}\Psi^n(\vec{r}) = E^n\Psi^n(\vec{r}) \quad (1)$$

Čia H – hamiltonianas, Ψ^n – banginės atomų funkcijos, E^n – atomų energijos. Organiniuose puslaidininkiuose tarpmolekuliniai ryšiai silpni, jie aprašomi Van der Waals sąveika. Dėl to organinių puslaidininkių energijos būsenos nusakomos pavienių molekulių energijų [10].

Kadangi daugiaatomei lygčiai spręsti analitinio būdo nėra, Schrödinger lygtį organiniams puslaidininkiams reikia supaprastinti. Born-Oppenheimer aproksimacija nusako skirtingą elektronų ir atomų branduolių judėjimo greitį ir atsaką į aplinkos pokyčius [2], [3]. Kadangi elektronai daug lengvesni už branduolius, teigiama, kad jie iškart reaguoja į lėtai judančius branduolius. Dėl to organinius puslaidininkius aprašanti Hamiltonianą ir bangines funkcijas galima išskirti į branduolių ir elektronų sumas, o kartu ir gaunamą energiją:

$$\hat{H} = \hat{H}^e + \hat{H}^N, \quad (2)$$

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi^e(\vec{r}) \cdot \psi^N(\vec{R}), \quad (3)$$

$$E = E^{el} + E^{vib}, \quad (4)$$

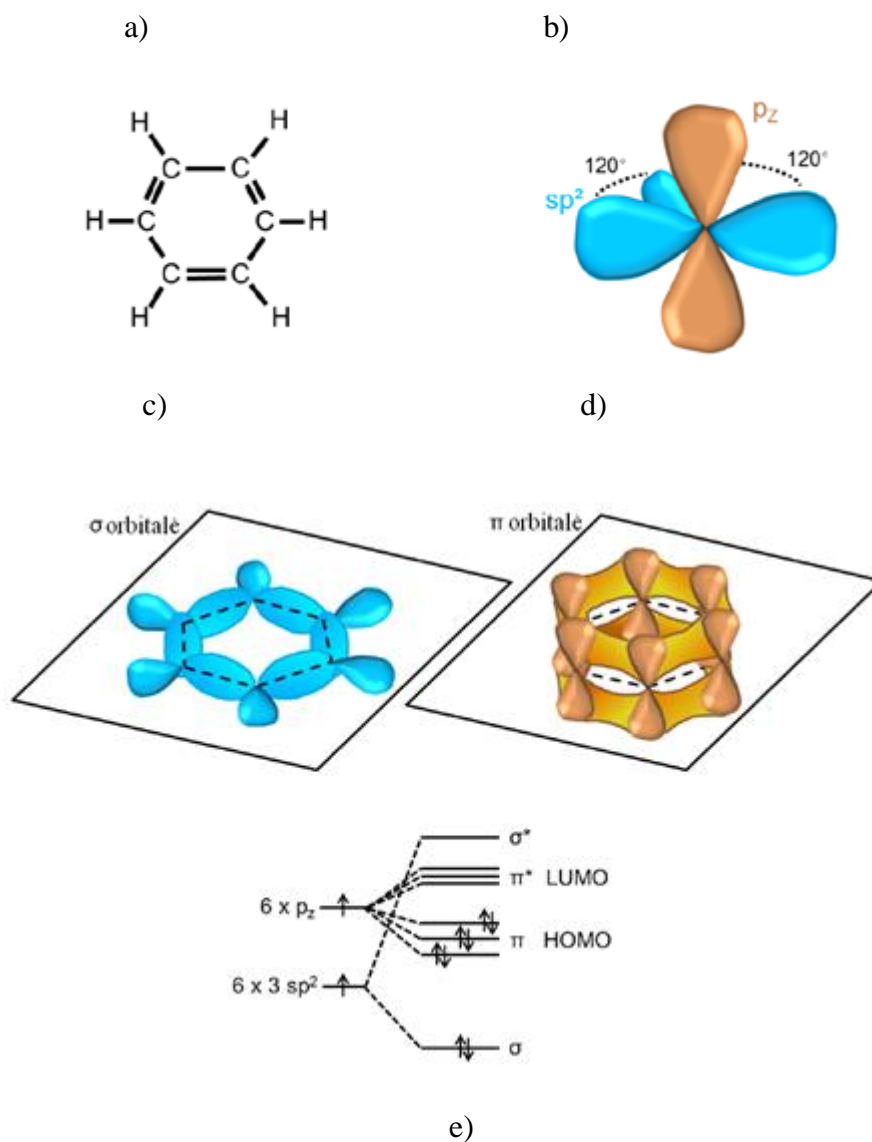
čia indeksai e ir N žymi atitinkamai elektroninę ir atominę dalis, o energijos yra atitinkamai elektronų ir virpesinė, atitinkanti atomų vibracijas. Hartree aproksimacija leidžia nepaisyti nedidelio elektronų tarpusavio sąveikos indėlio, dėl to visų elektronų banginė funkcija gali būti užrašoma kaip pavienių elektronų banginių funkcijų sandauga:

$$\psi^e = \prod_i \psi_i. \quad (5)$$

Kitas svarbus organinių molekulių aprašymo ir nagrinėjimo supaprastinimas yra Frank-Condon principas. Taip pat svarbus yra Pauli draudimo principas, kuris sako, kad du elektronai negali užimti tos pačios būsenos vienu metu.

Organiniai puslaidininkiai sudaryti iš konjuguotų sistemų, kuriose tarp anglies atomų paeiliui vienas kitą keičia viengubas ir dvigubas ryšiai. Pavyzdžiui, benzene žiedas (**1 pav.**) turi šešis anglies atomus, tarp kurių yra trys viengubi ir trys dvigubi ryšiai. Kiekviename anglies atome turime sp^2 ir p_z hibridizacijų superpoziciją. sp^2 orbitalės sudaro σ ryšius molekulės plokštumoje, o p_z orbitalės sudaro π ryšius, kurie statmeni molekulės plokštumai ir yra delokalizuoti. p_z orbitalių persiklojimas mažesnis nei sp^2 , tai lemia mažesnę skirtumą tarp rišančio π ir skiriančio π^* ryšių energijų. π ryšio energiją atitinkanti molekulinė orbitalė vadinama HOMO (angl. k. *highest occupied molecular orbital*), o π^* – LUMO (angl. k. *lowest unoccupied molecular orbital*). Energijos skirtumas

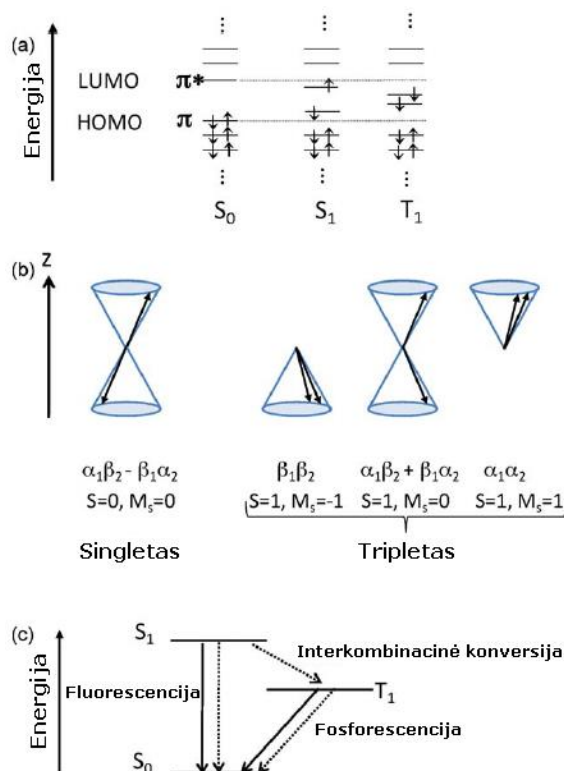
tarp šių orbitalių yra analogiškas energijų skirtumui tarp valentinės ir laidumo juostų neorganiniuose puslaidininkiuose. Organinių puslaidininkių σ ryšiai iš esmės laiko molekulių atomus viename junginyje, o π ryšiai atsakingi už junginių elektrines ir optines savybes. Energijų skirtumas tarp E_{HOMO} ir E_{LUMO} paprastumo dėlei vadinamas draustinių energijų tarpu. Šis skirtumas priklauso nuo junginio konjugacijos dydžio ir išplitimo. Kadangi organinių molekulių sintezė nesudėtinga, organiniai puslaidininkiai nesunkiai pritaikomi įvairiose optoelektronikos srityse dėl savo plačiai varijuojamo draustinių energijų tarpo [2].



1 pav. Cheminė benzono žiedo struktūra (a), vieno anglies atomo sp^2 hibridizacija (b), σ orbitalės (c), delokalizuotos π orbitalės (d), energijos lygmenų schema, kur π sistemos elektronai sudaro HOMO ir LUMO orbitales (e) (pagal [11])

1.2 Fluorescencija ir fosforescencija

Organiniuose puslaidininkiuose sukuriama optiniai arba elektriniai sužadainimai – pirmuoju atveju po optinės sugerties, antruoju injektuojant elektroną ir skylę. Tokie sužadainimai sudaro neutralią kvazidalelę – eksitoną, elektrono ir skylės Kulono jėga surištą porą [2], [3], [8]. Organiniuose junginiuose eksitonai yra Frenkelio tipo, lokalizuoti ant vienos ar kelių molekulių, o jų energija yra 0.1 – 1 eV ruože [2]. Tai – vienas pagrindinių organinių puslaidininkių skirtumų nuo neorganinių, kur eksitonai yra Wannier-Mott tipo su nedidele, kelių meV eilės dydžio, energija [12].



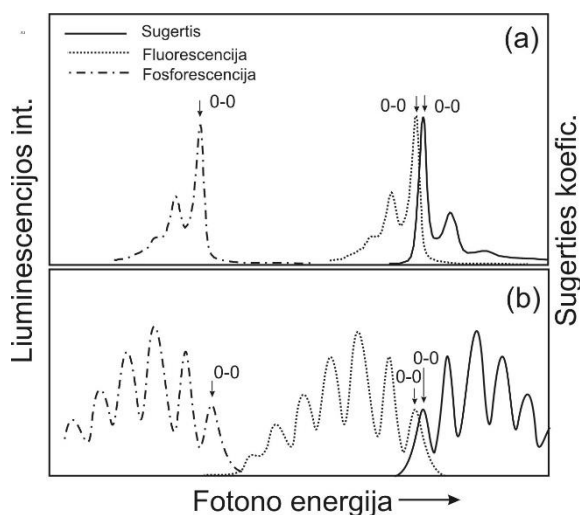
2 pav. (a) singletinių ir tripletinių būsenų konfigūracinė schema. Rodyklės nurodo elektrono sukinių kryptį. (b) Vektorinė diagrama, iliustruojanti abiejų elektronų sukinius singuletinėje ir tripletinėje būsenose. (c) Singuletinės ir tripletinės būsenos Jablonskio diagramoje. Pilnos ir punktyrinės linijos žymi spindulinę ir nespindulinę relaksacijas (pagal [7])

Ir elektrono, ir skylės sukiny yra $\frac{1}{2}$, todėl sužadintos būsenos sukiny gali būti arba $S = 0$, arba $S = 1$. Pirmuoju atveju sužadainimas vadinamas singletiniu, o antruoju – tripletiniu. Tai galima paaiškinti kvantmechaniškai – dvi dalelės su sukiniu judesio kiekio momentu yra būsenose S^2 ir S_z , o jų vertės yra S ir M_s . Čia S yra sukinių judesio kiekis, o S_z – jo projekcija į z ašį. Dviejų dalelių sistemoje yra keturios tokios būsenos. Pilna dalelių banginė funkcija gali būti užrašoma kaip erdvinės banginės funkcijos, kuri priklauso tik nuo koordinačių, ir sukinių, kuri priklauso tik nuo sukinių, sandauga. Jei α ir β žymi vienos dalelės būsenų su vertėmis $s = \frac{1}{2}$, $m_s = \frac{1}{2}$ ir $s = -\frac{1}{2}$, $m_s = -\frac{1}{2}$ sukinių bangines funkcijas, tai minėtų keturių būsenų sukinių banginės funkcijos gali būti užrašomos taip:

$$\begin{array}{ll}
 \alpha_1\alpha_2 & \text{duoda } S = 1 \text{ ir } M_s = 1, \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2\} & \text{duoda } S = 1 \text{ ir } M_s = 0, \\
 \beta_1\beta_2 & \text{duoda } S = 1 \text{ ir } M_s = -1, \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\} & \text{duoda } S = 0 \text{ ir } M_s = 0
 \end{array}$$

Indeksai prie α ir β žymi pirmą ir antrą daleles. Pirmos trys sukininės banginės funkcijos turi vienodą S vertę su trimis skirtingomis M_s vertėmis, todėl tai vadinama tripletu. Kai S lygi nuliui, M_s taip pat gali turėti tik vieną vertę – nulį, todėl tai – singletas (**2 pav.**) [7], [13].

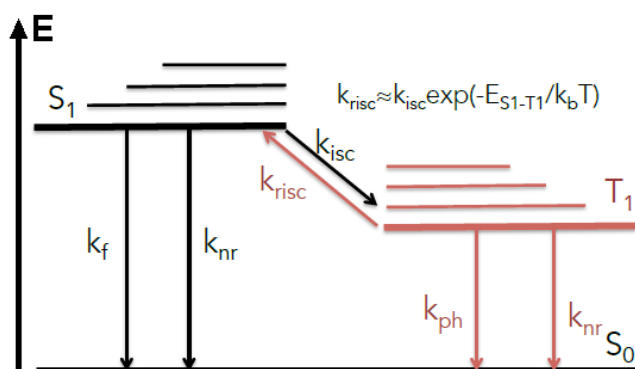
Spindulinė rekombinacija iš sužadintos singletinės būsenos S_1 į pagrindinę S_0 būseną vadinama fluorescencija, o iš T_1 į S_0 – fosforescencija. Išspinduliuojamo fotono energija nusakoma sužadintos būsenos ir pagrindinės būsenos energijų skirtumu. Organiniai junginiai neretai pasižymi sugerties ir spinduliavimo spektrų simetriškumu (**3 pav.**) [2], [3].



3 pav. Būdingi molekūlės sugerties ir liuminescencijos spektrai: (a) „standžios“ (antraceno) molekūlės, (b) „minkštos“ molekūlės. Fluorescenciją vaizduoja taškinė linija, fosforescenciją – brūkšninė taškinė linija, o sugertį – lygi linija (pagal [2])

Optinė sugertis aprašoma kaip elektrono perėjimas iš S_0 būsenos į S_1 arba kuri nors jos virpesinį pakartojimą. Virpesinių būsenų relaksacija vyksta virpesius paverčiant į šilumą, šis procesas vadinamas vidine konversija. Jo sparta paprastai būna 10^{-12} s eilės, dėl to pirmiausia sužadinta molekūlė išspinduliuoja šilumą, o sužadėjimas pasiekia žemiausią būsenos energiją. Tuomet sužadėjimas gali rekombinuoti spinduliniu būdu arba pakeisti savo sukinį į priešingą, šitaip tapdamas tripletu. Tai vadinama interkombinacine konversija. Tripleto virtimas singletu vadinamas atgaline interkombinacine konversija. Spindulinės rekombinacijos sparta yra $10^{-9} - 10^{-7}$ s ruože, jei tai fluorescencija arba $10^{-6} - 10^0$ s eilės, jei tai fosforescencija [14], [15]. Fosforescencijos sparta daug mažesnė dėl to, kad egzistuoja draudimas pagal Pauli principą, kuris neleidžia elektronams su vienu

sukiniu užimti tos pačios, pagrindinės būsenos, dėl to sužadinta dalelė turi pakeisti sukinių į priešingą. Galimi sužadavimo relaksacijos keliai nurodyti Jablonski diagramoje (**4 pav.**).



4 pav. Sužadintos molekulos relaksacijos keliai. Čia S₁ žymi sužadintą singletinį lygmenį, T₁ – sužadintą tripletinį, S₀ – pagrindinę molekulos būseną, k_f žymi fluorescenciją, k_{ph} – fosforescenciją, k_{nr} – nespindulinius relaksacijos kanalus, k_{isc} – interkombinacinę konversiją, k_{risc} – atgalinę interkombinacinę konversiją, k_b – Boltzmann konstantą, T – temperatūrą (pagal [9])

Svarbu pažymėti, kad skirtumas tarp HOMO ir LUMO bei tarp S₁ ir S₀ nėra toks pat. Tam tikriems taikymams svarbu žinoti, koks yra HOMO ir LUMO persiklojimas, jį galima apskaičiuoti:

$$K = \iint \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \quad (6)$$

$$C = \iint \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \quad (7)$$

čia ϵ_0 – vakuumo dielektrinė skvarba, e – elektrono krūvis, $|r|$ - atstumas tarp elektrono a ir elektrono b, K – Kulono integralas, žvaigžde pažymėtos banginės funkcijos žymi sužadintą būseną, C – elektronų mainų integralas [16]. Pastarasis yra pirmos eilės kvantmechaninis pataisymas elektronų savitarpio stūmai dėl Pauli draudimo principo. Tuomet formulės singlto ir tripleto energijoms apskaičiuoti:

$$E_S = K + C, \quad (8)$$

$$E_T = K - C, \quad (9)$$

Iš šių formulių matyti, kad E_S vertė yra didesnė nei E_T . Svarbus parametras organiniuose puslaidininkuose yra ΔE_{ST} – singlto ir tripleto energijų skirtumas.

$$\Delta E_{ST} = 2C, \quad (10)$$

Kaip matyti, jis priklauso tik nuo integralo C ir keičiasi priklausomai nuo HOMO ir LUMO orbitalių persiklojimo.

1.3 Eksitonų difuzija ir gesinimas

Eksitonų difuzija organiniame puslaidininkyje kyla dėl egzistuojančio eksitonų tankio gradiento. Galima teigti, kad tai yra tarpusavyje nesusijusių Förster ir Dexter pernašos reiškinų visuma [17]. Jeigu nėra papildomų eksitonų rekombinacijos šaltinių, eksitonų difuziją aprašo antras Fick dėsnis:

$$\frac{dn(x,t)}{dt} = G(x,t) + D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau}, \quad (11)$$

Čia n – eksitonų tankis, $G(x,t)$ apibūdina eksitonų generaciją, o D – difuzijos konstanta, τ – eksitonų gyvavimo trukmė. Antrasis lygties narys aprašo eksitonų difuziją, o trečiasis – monomolekulinių eksitonų išnykimą rekombinuojant. Dažniausiai teigiama, kad eksitonų generacijos profilis yra delta funkcijos formos [18] – [20]. Tuomet nuostoviuoju atveju lygties ($dn/dt = 0$) sprendinys yra:

$$n(x) = n_0 \cdot e^{-x/L}, \quad (12)$$

Kur n_0 yra eksitonų tankis jų generavimo vietoje, o L yra eksitonų difuzijos nuotolis:

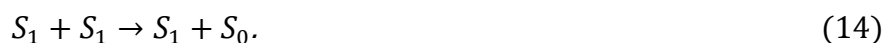
$$L = \sqrt{D\tau}. \quad (13)$$

Organiniuose junginiuose šis difuzijos nuotolis priklauso nuo molekulių elektrinių savybių, pačių fragmentų pakavimosi, agregavimosi, eksitono tipo. Singletinių eksitonų difuzijos nuotolis paprastai yra kelių nm eilės, o tripletinių gali siekti ir μm eilę. Tripletinių eksitonų difuzijos kelias didesnis dėl ilgesnės gyvavimo trukmės [21], [22]. Sužadinių difuzijos nuotolis – svarbus parametras modeliuojant ir kuriant organinės optoelektronikos prietaisus.

Eksitono anihiliacija dėl susidūrimo su priemaišomis, kitais eksitonais, krūvininkais, paviršiais, defektais vadinama gesinimu. Šiais laikais gaminami organiniai puslaidininkiai turi mažai priemaišų dėl vakuuminės sublimacijos taikymo jiems gryninti, todėl daugiau dėmesio kreipiami į eksiton-poliaronines ir eksitonų savitarpio sąveikas.

Eksitonų gesinimas elektriniais krūviais vadinamas eksiton-poliaroniniu gesinimu. Šis reiškinys svarbus OLED tyrimuose dėl to, kad organiniuose šviestukuose krūvininkai injektuojami iš metalinių kontaktų, kur ir susidaro eksitonų ir poliaronų poros. Priklausomai nuo eksitono tipo, jie vadinami arba SPA (angl. k. *singlet-polaron annihilation*), arba TPA (angl. k. *triplet-polaron annihilation*). Tipiniai srovės tankiai OLED prietaisuose yra $10^{-1} - 10^2 \text{ mA/cm}^2$ eilės, tai lemia poliaronų tankį $10^{10} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ruože [23].

Eksitonų savitarpio anihiliacija taip pat gali būti kelių tipų: SSA (angl. k. *singlet-singlet annihilation*), STA (angl. k. *singlet-triplet annihilation*), TTA (angl. k. *triplet-triplet annihilation*). SSA vyksta anihiliuojant dviems singletiniams eksitonams:



Gaunamas singletinis eksitonas sužadintoje ir pagrindinėje būsenose. Dėl, palyginus, nedidelės gyvavimo trukmės, singletiniai eksitonai tarpusavyje anihiliuoja retai. Dažniau pasitaiko STA:



Taip pat įmanoma ir tripletų savitarpio anihiliacija, vadinama TTA,



Iš šių dviejų TTA kelių statistiškai dažnesnis yra antrasis, tačiau pirmasis plačiau nagrinėjamas dėl savo pritaikomumo OLED prietaiso našumui didinti. Kadangi proceso metu sukuriama vienas singletinis eksitonas sužadintoje būsenoje, jis gali rekombinuoti spinduliniu būdu, taigi atsiranda kelias išnaudoti nespindulinius tripletinius eksitonus šviesai generuoti. Tokiu būdu sukurti spinduliuojantys singletai vadinami uždelstąja fluorescencija, jos trukmė artima fosforescencijai. Kartu su potencialia nauda šviestuko našumui didinti matyti ir tokio mechanizmo trūkumas – vienam singletui sukurti reikalingi du tripletai, t.y., procesas bimolekulinis [24], [25]. Dėl to geriausiu atveju singletiniais eksitonais taps tik pusė esančių tripletų kiekio.

Visi minėti gesinimo procesai stiprėja prie didesnių srovės tankių organiniame šviestuke ir jų derinys lemia reiškinį, vadinamą *roll-off* [15] – našumo kritimą prie didesnių srovių. Nemaža OLED tyrimų dalis skirta būtent *roll-off* mažinimui [26] – [28].

1.4 Šiluma aktyvuojama uždelstoji fluorescencija

Uždelstoji fluorescencija gali atsirasti ne tik kaip TTA proceso pasekmė, bet kaip ir RISC proceso rezultatas. TADF vyksta esant pakankamai mažam energiniam skirtumui tarp singletų ir tripletų būsenų ΔE_{ST} (< 100 meV) [1], [8], [29]. Šis energijų skirtumas atvirkščiai proporcingas HOMO ir LUMO persiklojimui. Esant mažam energijų skirtumui TADF gali vykti kambario temperatūroje [1]. Atgalinės interkombinacinės konversijos sparta aprašoma formule [30] [9]:

$$k_{RISC} = \frac{k_{pFI} k_{dFI} \Phi_{dFI}}{k_{ISC} \Phi_{pFI}} \quad (18)$$

Čia k_{pFI} ir k_{dFI} – tiesioginės ir uždelstosios fluorescencijų spartos konstantos, k_{ISC} – interkombinacinės konversijos spartos konstanta, Φ_{pFI} ir Φ_{dFI} pradinės ir uždelstosios fluorescencijos kvantiniai našumai. Atgalinės interkombinacinės konversijos mechanizmas grąžina sužadinimą į singletinę būseną, iš kurios eksitonai gali rekombinuoti spinduliniu būdu be sukinių draudimo. Toks stebimas signalas atitinka fluorescencijos spektrą, tačiau jo trukmė didesnė dėl papildomų ISC ir RISC procesų. Dėl to TADF molekulėse stebima fluorescencija susideda iš dviejų komponentų – pradinė (angl. k. *prompt*)

ir uždelstoji (angl. k. *delayed*) dalys. Priešingai nei TTA, TADF procesas yra monomolekulinis, todėl neegzistuoja viršutinė galimų papildomų singletinių eksitonų sukūrimo riba – dėl to TADF pasižyminčios molekulės gali turėti šimtaprocentinį kvantinį našumą [30].

Siekiant užtikrinti efektyvų RISC, svarbu užtikrinti tinkamą sukinio konversiją tarp tripletinių ir singletinių būsenų. Šių būsenų maišymosi koeficientas apibrėžiamas (19) lygtimi [8], [30]:

$$\lambda \propto \frac{H_{SO}}{\Delta E_{ST}}, \quad (19)$$

čia H_{SO} yra sukinio-orbitos sąveiką apibūdinantis parametras, ΔE_{ST} – tai energijų skirtumas tarp tripletinių ir singletinių būsenų. Taigi, RISC vyksmas pasireiškia esant didelei sukinio-orbitos sąveikai ir mažam energijos tarpui ΔE_{ST} tarp singletinių ir tripletinių būsenų [31]. TADF aktyvuojamas aplinkos terminės energijos $k_B T$ (k_B – Boltzmann konstanta) pagalba, kuri kambario temperatūroje yra 25.7 meV. TADF pasižyminčiuose junginiuose mažo energijų skirtumo sąlyga pasiekama užtikrinant silpną sanklotą tarp HOMO ir LUMO būsenų banginių funkcijų [8], [30]. Tai įgyvendinama dviem būdais: būsenos atskiriamos pasirenkant užsisukančius ar stambius junginius arba naudojama donor-akceptorinė sistema [1]. Tokia sistema pasižymi elektronų donorų ir elektronų akceptorų funkcinėmis grupėmis, tarp kurių vyksta vidujmolekulinė krūvio pernaša (angl. k. *intramolecular charge transfer, ICT*) [32].

Efektyvia ir našia fluorescencija pasižymintiems organiniams junginiams būdingas didelis oscilatoriaus stipris, nulemtas HOMO ir LUMO persiklojimo. Esant mažai ΔE_{ST} vertei oscilatoriaus stipris yra silpnas, o emisijos kvantinis našumas – nedidelis, nes silpna HOMO ir LUMO sanklota atsakinga už nenašų spinduliavimą [33]. Siekiant pagaminti efektyvų TADF spinduolį susiduriama su spinduolio dizaino problema: aukštas kvantinis našumas ir mažas energijų skirtumas ΔE_{ST} yra du sunkiai tarpusavyje suderinami parametrai, o norint našaus TADF junginio, reikalinga užtikrinti juos abu [8], [30].

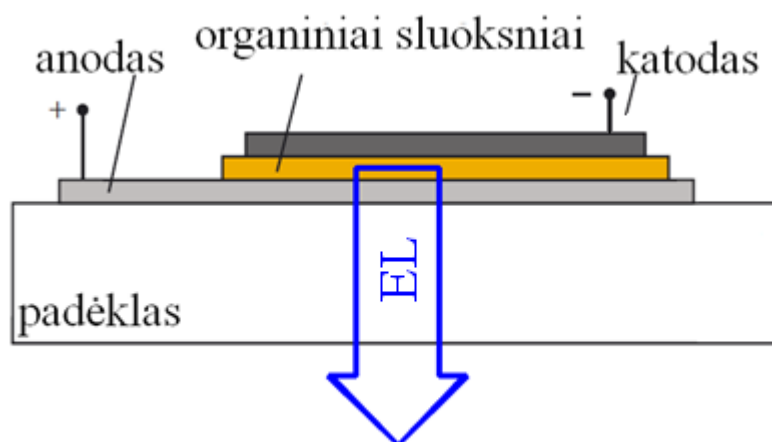
Atmosferoje esantis deguonis O_2 egzistuoja tripletinėje būsenoje, kurio T_1 energija mažesnė nei TADF medžiagų. Todėl, jeigu medžiagos aplinkoje egzistuoja deguonis, sužadinimas iš medžiagos tripletinio lygmens sparčiai pereina į deguonies tripletinį lygmenį užuot grįžęs į singletinį, o tai lemia nespindulinę relaksaciją. Tai smarkiai mažina TADF proceso našumą [34], [35]. Tirpalo fazėje deguonį galima šalinti leidžiant argono arba azoto (Ar , N_2) dujas, kurios išstumia ore esantį deguonį iš tirpalo. Kieto kūno fazėje deguonies išvengiama ruošiant medžiagas inertinėje aplinkoje ir bandinius tiriant beorėje atmosferoje, kriostate, o organiniai šviestukai, pagaminti tiek garinimo, tiek ant besisukančio padėklo būdais, hermetizuojami užklijuojant apsauginį skaidrų stiklą.

2 Organinio šviestuko sandara ir veikimo principai

2.1 Organinio šviestuko struktūra

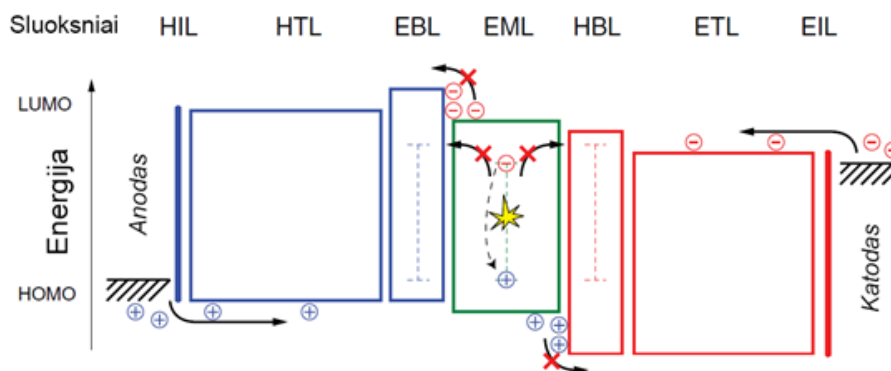
Organiniai šviestukai gali būti kelių tipų – pagaminti iš polimerinių medžiagų arba iš mažamolekulinių junginių. Taip pat jie skirstomi pagal tai, kuris paviršius pralaidus generuojamai šviesai – spinduliuojantys per viršutinį (angl. k. *top emitting*) arba apatinį (angl. k. *bottom emitting*) paviršius. Šiame darbe tiriami prietaisai yra mažamolekuliniai per apatinį paviršių spinduliuojantys organiniai šviestukai, toliau, paprastumo dėlei, bus vadinami OLED. Pirmą kartą elektroliuminescencija (EL) organiniame kristale stebėta 1960 metais [36], tačiau dėl didelių naudojamų įtampų ir mažo efektyvumo didelio susidomėjimo tokia technologija nekilo. Pirmas heterosandūra paremtas organinis šviestukas pagamintas 1987 metais [4], jame panaudotas skylių pernašos sluoksnis ir elektronus pernešantis spinduliuojantis sluoksnis. Kaip katodas buvo naudojamas magnis ir sidabras, o skaidrus anodas – indžio alavo oksidas (ITO). ITO skylių injekcijai naudojamas ir šiais laikais.

OLED yra labiausiai plėtojama organinių puslaidininkių technologija [4], [37]. Šiuolaikinių OLED prietaisų organiniai sluoksniai būna kelių šimto nanometrų storio, kurie vienas po kito dengiami vertikaliai [17]. Ant skaidraus padėklo pirmiausia padengiamas indžio alavo oksido (ITO) sluoksnis, atliekantis anodo funkciją, o iš kitos pusės esantis kontaktas veikia kaip katodas. Šis kontaktas dengiamas ant organinių sluoksnių. Katodui medžiaga paprastai parenkama su nedideliu išlaisvinimo darbu, pavyzdžiui, aliuminis (Al) ar sidabras (Ag). Apatinis ITO kontaktas skaidrus ir praleidžia spinduliuojamą šviesą, o viršutinis kontaktas šviesą atspindi. Tarp elektrodų paprastai yra 2-7 organinių junginių sluoksniai, kiekvienas jų atlieka tam tikrą funkciją. Apibendrinta organinio šviestuko schema pavaizduota **5 pav.**



5 pav. Apibendrinta žemyn spinduliuojančio OLED schema, mėlyna rodyklė žymi elektroliuminescencijos spinduliavimo kryptį

Anodo ir katodo funkcijos yra, atitinkamai, skylių ir elektronų injekcija. Tuomet per elektronų ir skylių pernašos medžiagas krūvininkai keliauja iki rekombinacijos sluoksnio, kuriame spinduliuojami fotonai. Rekombinacinė sritis paprastai legiruojama, kadangi grynas spinduolio sluoksnis neretai lemia mažą našumą dėl susidarantių agregatų. Šis spinduliuojantysis sluoksnis gaminamas iš matricos ir spinduolio, o pastarojo kiekis sluoksnyje yra kelių procentų eilės.



6 Pav. Daugiasluoksnių OLED prietaiso sandara. Čia HIL – skylių injekcijos, HTL – skylių pernašos, EBL – elektronų blokavimo, EML – rekombinacijos ir spinduliavimo, HBL – skylių blokavimo, ETL – elektronų pernašos, EIL – elektronų injekcijos sluoksniai (pagal [4])

Laikui bėgant OLED heterosandūros tobulėjo ir sudėtingėjo, nuo dviejų organinių sluoksnių šviestuko, sukėlusio perversmą šioje srityje [4] iki penkių ar daugiau sluoksnių, pridedant skylių/elektronų injekcijos, pernašos ir blokavimo dalis (**6 pav**). Tokie tobulinimai leido sumažinti prietaisų dydį, įsijungimo įtampą, padidinti kvantinę našumą ir ilgaamžiškumą [37]. Šiuolaikiniai OLED naudoja funkcinius sluoksnius, kurie parenkami pagal savo parametrus – HOMO, LUMO, judrį skylėms bei elektronams. Skylių injekcijos medžiaga turėtų turėti HOMO vertę, artimą anodo darbinei funkcijai, skylių pernašos medžiaga turėtų turėti pakankamai aukštą skylių judrį, elektronus blokuojanti medžiaga turėtų turėti pakankamai aukštą LUMO ir skylių judrį. Analogiškų parametru ieškoma ir elektronų pusėje. Skylių ir elektronų pernašos sluoksnių storiai atitinkamai derinami pagal savo pernešamų krūvininkų judrius, nes norima, kad rekombinaciniame sluoksnyje būtų kuo geresnis skylių-elektronų balansas.

2.2 Fluorescentiniai ir fosforescenciniai OLED

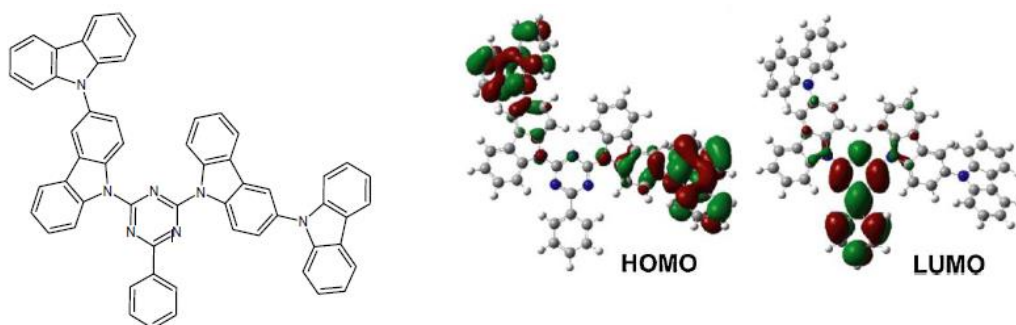
Kartu su tobulėjančiomis krūvininkų injekcijos ir perdavimo technologijomis gerėjo ir rekombinacijos našumas. Naudojant fluorescencinius spinduolius gaunami nedideli išoriniai kvantiniai šviestuko našumai ($\leq 5\%$) [38], [39]. Viena to priežasčių yra sukinių statistika, aprašyta 1.2 skyrelyje. Į šviestuką injektuoti krūvininkai sudaro singletinius ir tripletinius eksitonus santykiu 1:3, o kadangi fluorescentiniame emiteryje tik singletai rekombinuoja spinduliniu būdu, didžioji dalis sukuriama sužadavimo negeneruoja šviesos. Ši problema išsprendžiama fluorescencinius spinduolius pakeičiant fosforescenciniais [41], [42]. 1998 metais parodyta, kad tokie spinduoliai, kurie savyje turi sunkių metalų atomų, padidina sukinių-orbitos sąveiką, dėl to tripletiniai eksitonai gali rekombinuoti spinduliniu būdu. Geriausi fosforescenciniai spinduoliai turi šimtaprocentinę vidinę kvantinę našumą [40], o OLED prietaisai atitinkamai siekia EQE $\sim 20\%$ [43]. Našiausi OLED prietaisai, nenaudojantys papildomų priemonių (sklaidos centrų, specialiai pagamintų nelygių paviršių, mikrolešių), negali turėti aukštesnio EQE negu 20% dėl šviesos ištrūkimo, ši problema trumpai aptariama 2.4 skyrelyje.

Nepaisant gerų pasiekimų, fosforescenciniai spinduoliai turi savų problemų. Tokias molekules reikia legiruoti į tinkamą matricą, kad būtų išvengiama nepageidaujamo koncentracinio gesinimo reiškinių. Taip pat dėl didelės tripletinių eksitonų gyvavimo trukmės išryškėja *roll-off* efektas per šviestuką tekant didesnėms srovėms. Be šių dalykų, mėlyni fosforescenciniai spinduoliai turi dar daugiau problemų. Pirmiausia, mėlynieji tripletiniai spinduoliai trumpiau gyvuoja. Taip yra dėl to, kad dėl didesnės energijos spinduliuojamų fotonų lengviau nutraukiamos jungtys, jungiančios metalo atomą su organiniu ligandu. Kita problema – pramonėje naudojami mėlyni OLED dažniausiai yra pakankamai stabilūs, bet tik dalis jų spektro dengia tamsiai mėlyną spalvą, o smailė paprastai būna žydrame ruože [29]. Dėl to organinius šviestukus sunkiau pritaikyti ten, kur reikia aukšto spalvinės atgavos indekso (CRI). Be to, ypač problematiška rasti tinkamą matricą mėlyniems spinduoliams, nes ji turi būti plačiatarpė – turėti labai didelį skirtumą tarp HOMO ir LUMO [44]. Dėl to mėlyni OLED paprastai turi prastesnę krūvininkų injekciją į rekombinacinį sluoksnį, jame eksitonai nepakankamai gerai lokalizuojami.

2.3 TADF OLED

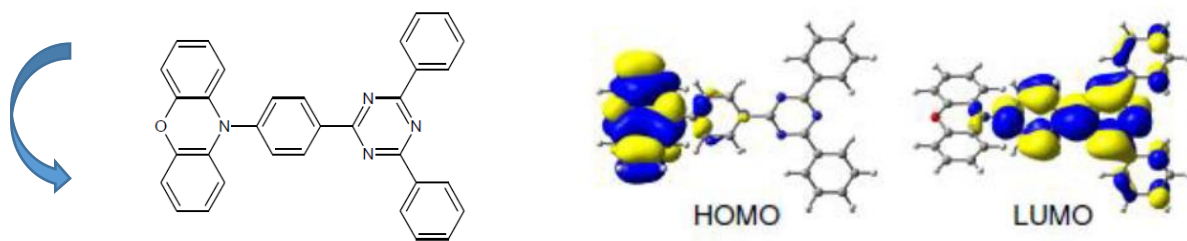
Nors TADF mechanizmas žinomas daugiau nei 20 metų, tik 2012 metais pasirodęs straipsnis sukėlė didelį mokslininkų susidomėjimą [1]. Buvo pademonstruotas organinis šviestukas, kurio našumas palyginamas su fosforescenciniais prietaisais, tačiau jis pagamintas be sunkiųjų metalų atomų [8]. Naši TADF struktūra realizuota erdviškai atskiriant donorines ir akceptorines funkcines grupes molekulėje – tai sumažino energijų skirtumą tarp tripleto ir singletų lygmenų ΔE_{ST} , tačiau molekulės spindulinės rekombinacijos našumas liko pakankamai didelis. Toliau bus trumpai apžvelgiama, kokios molekulės pasižymi efektyviu TADF vyksmu.

Našų TADF procesą paprasčiausia užtikrinti donor-akceptoriniame junginyje. LUMO paprastai lokalizuotos akceptoriuje, o HOMO pasiskirsčiusios donorinėje junginio dalyje. Šios dvi orbitalės atskiriamos erdviškai, taip užtikrinant mažą ΔE_{ST} skirtumą. Tokia donor-akceptorinė sistema CC2TA ištirta prof. Ch. Adachi grupėje [1] pavaizduota **7 pav.** Čia elektronų donoriai – bikarbazolo fragmentai, o akceptorius junginio centre – triazinas. Iš kvantinės chemijos skaičiavimų nustatyta, kad būsenų sanklota yra itin maža ir $\Delta E_{ST} = 0,06$ eV. Toks mažas skirtumas tarp singletinių ir tripletinių lygmenų užtikrina našų TADF procesą ir beveik 100% vidinį kvantinį našumą.



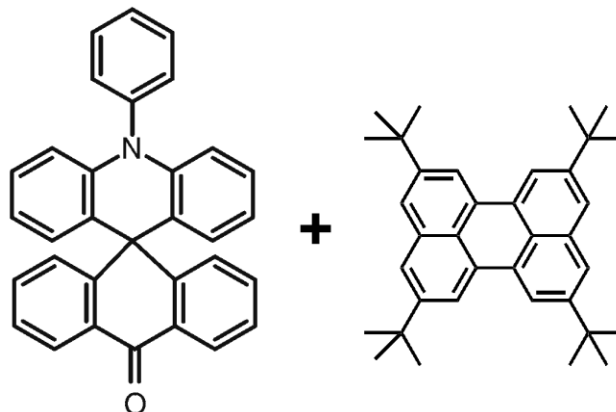
7 pav. Šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos spindulio CC2TA molekulinė struktūra bei HOMO ir LUMO orbitalės [1].

Geram erdviniam HOMO ir LUMO atskyrimui reikalinga pakankamai atitolinti donorų ir akceptorių fragmentus. Jeigu norima sukurti nedidelės molekulinės masės junginį, galima naudoti kitą HOMO ir LUMO atskyrimo strategiją. Donoras ir akceptorius gali būti prijungti vienas prie kito, tačiau jų funkcijas atliekantys fragmentai turėtų tarpusavyje sudaryti didelį kampą, kas taip pat lemia mažą ΔE_{ST} skirtumą. Puikus to pavyzdys yra fenoksazino molekulė PXZ-TRZ, pavaizduota **8 pav.** Donorinio fenoksazino fragmento pasisukimas 75° kampu akceptoriaus atžvilgiu leidžia pasiekti nykstantai mažą ΔE_{ST} ir itin aukštą išorinį spindulio kvantinį našumą – 12.5 %.



8 pav. TADF spinduolio PXZ- TRZ struktūrinė formulė ir HOMO bei LUMO orbitalės [1].

Dar vienas būdas pritaikyti našią atgalinę interkombinacinę konversiją turinčią molekulę, kurios našumas nebūtinai didelis – panaudoti ją energijos į našų spindulį perdavimui. Förster energijos pernaša pasižymintys kompleksai, kaip ACRSA:TPBe [45] (**9 pav.**), turi TADF molekulę, kuri, užuot spinduliavusi, visus singletinius sužadinius (tiek pradinius, tiek konvertuotus iš tripletų RISC procesu) perduoda našiai singletinei molekuli. Energijos pernaša užtikrinama legiruojant TADF ir spinduliuojančiąją molekules santykiu 10:1.



9 pav. TADF ir singletinės molekulių sistema – TADF molekulė ACRSA ir singletinė TBPc [45].

Apibendrinant, būdingos TADF molekulės yra tokios, kuriose suderinamas mažas energijų tarp S_1 ir T_1 lygmenų skirtumas su pakankamai didele spindulinės rekombinacijos tikimybe. Didelis HOMO ir LUMO atskyrimas pasiekiamas erdviškai atskiriant elektronų donorinius ir akceptorinius pakaitus arba leidžiant jiems užsisukti dideliu kampu tarpusavyje. Legiruojant TADF junginius į matricą svarbu atsižvelgti į matricos tripleto energijos lygmenį. Pageidautina, kad jis būtų aukščiau nei tiriamos medžiagos tripletas, kad būtų išvengta atgalinės energinės pernašos ir relaksacijos per matricą [1]. Dėl problematiško našaus TADF parametrų suderinamumo, uždelstą fluorescenciją pasižyminčių molekulių paieška vis dar plačiai vykdoma įvairių mokslinių grupių pasaulyje.

2.4 Šviesos ištrūka OLED

Šviesos ištrūkai OLED prietaisuose suprastai naudojamas supaprastintas optinis modelis. Kadangi organinis šviestukas sudarytas iš keleto skirtingą lūžio rodiklį turinčių sluoksnių, kiekviename sluoksnio krašte dalis šviesos prarandama dėl optinių reiškinių. Kadangi organiniai sluoksniai paprastai turi panašų lūžio rodiklį n nuo 1.7 iki 2.1 (priklausomai nuo bangos ilgio), praradimų tarp kiekvieno jų atskirai nagrinėti nebūtina. ITO lūžio rodiklis taip pat panašus (1.8 - 2), tačiau stiklas turi mažesnę lūžio rodiklį (1.5), o aplinka – mažiausią (1). Dėl to šviesai keliaujant iš spinduliuojančio organikos sluoksnio susidaro visiški vidaus atspindžiai organika-ITO, ITO-stiklas ir stiklas-oras paviršiuose. Šviesos modos, kurios dėl visiško vidaus atspindžio lieka organiniuose sluoksniuose arba ITO, vadinamos organinėmis modomis, o liekančios stikle – padėklo modomis. Papildomas praradimų mechanizmas yra paviršiaus plazmonų-polaritonų modos, kurios susidaro tarp spinduliuojančių molekulių ir metalinio elektrodo. Taip pat galima antrinė šviesos sugertis ITO ar organiniuose sluoksniuose, tačiau, kadangi šie sluoksniai ploni ir skaidrūs, šis praradimų kanalas nykstamai mažas. Šviesos ištrūka OLED prietaisuose aprašoma Snell dėsnio supaprastinimu, o jei padėklo lūžio rodiklis lygus 1.5 [48], [49]:

$$\eta_{OUT} = \frac{1}{2n_{stiklo}^2} = 0.22, \quad (20)$$

Iš šios formulės matyti, kad šviestuko viduje lieka apie 80% visos sugeneruojamos šviesos. Taigi, tobulinant šviesos ištrūkos mechanizmus galima smarkiai padidinti šviestuko išorinį kvantinį našumą.

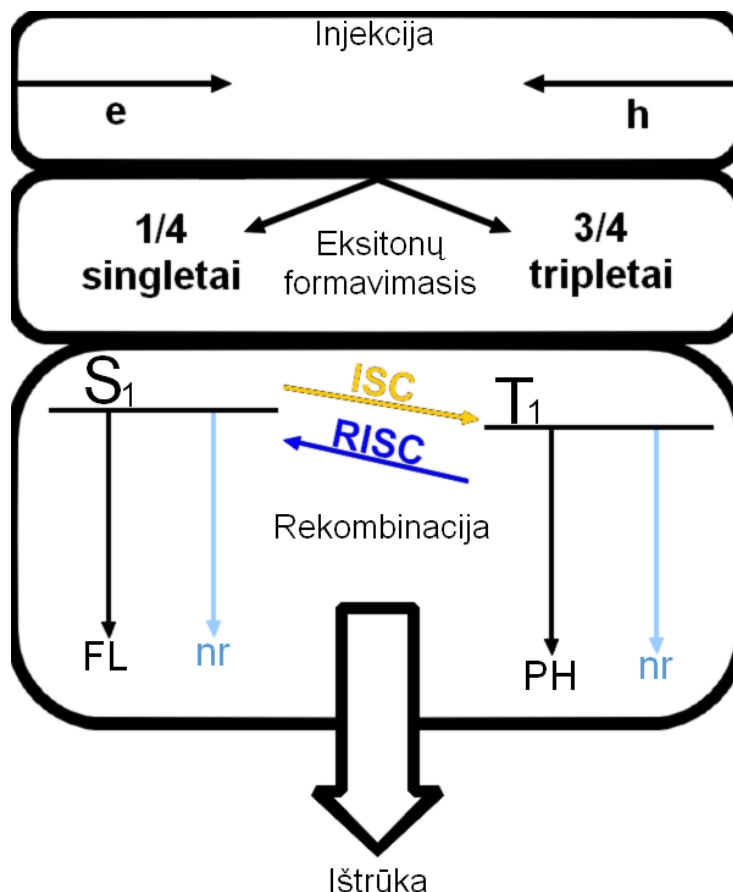
Šiame darbe gaminami ir tiriami OLED neturi šviesos ištrūką gerinančių priemonių, tad laikoma, kad šviesos ištrūką aprašantis narys yra pastovus ir lygus 0.22.

2.5 OLED našumo apskaičiavimas

OLED prietaisams apibūdinti naudojami įvairūs charakteringi dydžiai: šviestuko kvantinis našumas, šviestuko spalva (bedimensis dydis – spalvis, atvaizduojamas dvimačių koordinatinių sistemoje, kurios visas rinkinys apima regimąją šviesą), fotoluminescencijos intensyvumas ir jos spektro pasiskirstymas, prietaiso ilgaamžiškumas (kaip greitai jis degraduoja), šviestuko veiksmingumas, apibūdinantis šviesos šaltinio veiksmingumą, o renkantis medžiagas svarbu atkreipti dėmesį į jų dekompozicijos ir stiklėjimo temperatūras. OLED išorinį kvantinį našumą (EQE, angl. k. *external quantum efficiency*) apskaičiuoti galima įvertinant kiekvieną prietaise vykstantį procesą atskirai. Gaunama formulė [40], [46], [47]:

$$\eta_{EQE} = \gamma \cdot \eta_{S/T} \cdot \eta_{RAD} \cdot \eta_{OUT}, \quad (21)$$

kur γ yra krūvininkų balanso faktorius, nusakantis kiek eksitonų suformuojama kiekvienam injektuotam elektronui, $\eta_{S/T}$ – susidarančių spinduliuojančių eksitonų kiekis, fluorescenciniams spinduoliams jis yra 0.25, fosforescenciniams – 1, o TADF – gali kisti nuo 0.25 iki 1, priklausomai nuo RISC proceso našumo. η_{RAD} apibūdina sukurtų fotonų ir sukurtų eksitonų santykį, kuris įprastai lygus junginio fotoluminescencijos kvantiniam našumui. η_{OUT} apibūdina, kiek sukurtų fotonų patenka į išorę iš prietaiso struktūros. Formulės vizualizacija parodyta 9 paveiksle.



9 pav. OLED prietaiso našumo apskaičiavimo schema. Čia e ir h – elektronas ir skylė, S₁ ir T₁ žymi atitinkamai sužadintą singletinę ir tripletinę būsenas, FL – fluorescenciją ir uždelstą fluorescenciją, PH – fosforescenciją, nr – nespindulinę relaksaciją

Taigi, atsižvelgiant į visus faktorius, maksimalus singletinių šviestukų išorinis kvantinis našumas bus 5%, t.y., tik 5% sukurto sužadavimo bus išspinduliuojama į aplinką fotonais. Dėl šios priežasties pramonėje gaminami šviestukai turi tripletinius spinduolius – fosforescencines medžiagas, kurios yra metalo ir organikos kompleksai. Tai leidžia panaudoti susidarančius tripletinius eksitonus šviesos spinduliuavimui ir padidinti vidinį kvantinį našumą iki 100%, taigi maksimalus išorinis kvantinis našumas išauga iki 20%. Pramonėje gaminami šiuolaikiniai fosforescenciniai OLED prietaisai turi žemės metalų atomus, todėl jų kaina vis dar išlieka didelė. Kita problema – mėlynos spalvos metalorganinių fosforescencinių šviestukų ilgaamžiškumas – dėl palyginus didelės

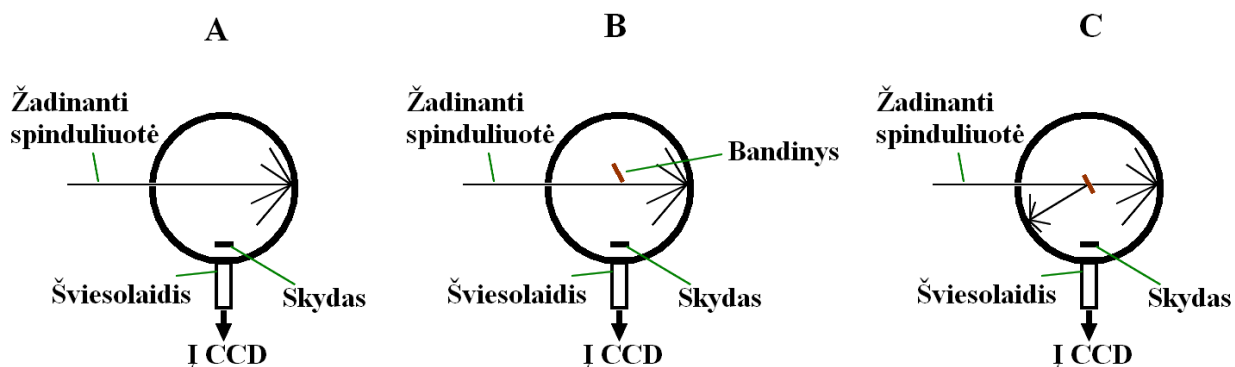
spinduliuojamų fotonų energijos dažniau nutraukiami metalo atomo ir organinio ligando tarpusavio ryšiai. Tai lemia, kad laikui bėgant OLED ekranų rodomi vaizdai rodo iškreiptas spalvas dėl mėlynosios komponentės nykimo. Šių problemų sprendimas panaudojant TADF mechanizmą – patrauklus variantas, kadangi TADF molekulės neprivalo turėti brangių metalo atomų, o kartu jiems nereikalinga užtikrinti pakankamai mažą fotonų energiją norint išvengti dekompozicijos [1].

3 Tyrimo metodika ir naudojami organiniai puslaidininkiai

3.1 Sugerties, fluorescencijos ir uždelstosios fluorescencijos gesimo matavimo metodika

Sugerties spektrai buvo matuojami *PerkinElmer Lambda 950* spektrometru. Bandinių fluorescencija buvo gaunama juos žadinant 344 nm arba 390 nm bangos ilgio spinduliuote, kur yra tirtų bandinių sugerties maksimumai. Fluorescencija registruojama *Hamamatsu PMA-11 CCD* šviesolaidiniu spektrometru, duomenys apdorojami programiniu paketu OriginPro 9.

Fotoluminescencijos kvantinis našumas η (angl. k. *quantum yield* arba QY) buvo matuojamas absoliutiniu metodu. Absoliutinės liuminescencijos kvantinio našumo matavimas atliekamas naudojant integruojančią sferą (*SPHERE OPTICS*) su beveik 100% šviesos plačioje spektrinėje srityje (350 – 1000 nm) atspindinčia vidine danga. Integruojančios sferos matavimų konfigūracijas vaizduoja **10 pav.**



10 pav. A, B ir C matavimo konfigūracijos kvantinės išeigos įvertinimui. integruojančia sfera.

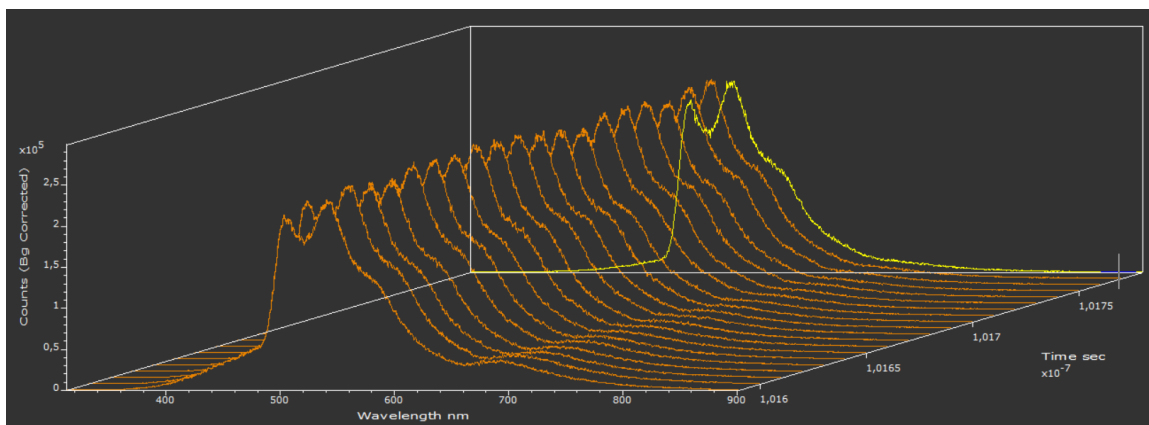
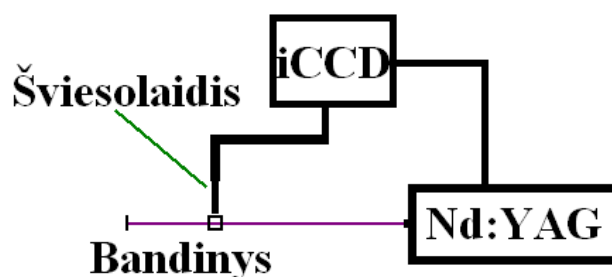
A konfigūracijoje bandinio sferoje nėra, o į detektorių patenka erdvėje suintegruota žadinančios šviesos spinduliuotė. B konfigūracijoje bandinys yra sferoje, bet ne jos centre, todėl bandinį žadina tik suintegruota žadinančio šaltinio spinduliuotė. C konfigūracijoje bandinys talpinamas į sferos centrą, taigi į spektrometrą patenka sužadinto bandinio spinduliuotė bei žadinančios šviesos spektrų suma. Išmatavus visų minėtų konfigūracijų spektrus, pasinaudojama (6) išraiška,

$$\eta = \frac{P_C - (1 - A)P_B}{L_C A}, \quad (22)$$

kur $A = 1 - \frac{L_C}{L_B}$, L_C ir L_B – šviestuko spinduliuotės intensyvumai C ir B konfigūracijose,

P_C ir P_B – tiriamo bandinio fluorescencijos intensyvumai C ir B konfigūracijose.

Medžiagų fluorescencijos gesimas matuojamas sustiprinto intensyvumo CCD kamera (*Andor iStar iCCD*). Bandiniai žadinami Nd³⁺:YAG lazerio trečia harmonika, bangos ilgis – 355 nm. Lazerio impulso trukmė – 2 ns, o pasikartojimo dažnis – 10 Hz. Šviesą surenkančios kameros programinė įranga leidžia keisti vėlinimą (angl. k. *delay*) nuo žadinančio impulso pradžios ir registravimo trukmę (angl. k. *optical window*) matavimo metu, kas žingsnį šiuos parametrus didinant pagal tam tikrą, vartotojo nurodomą funkciją. Gaunamas rezultatas – spektrų rinkinys, kuriame kiekvienas spektras išmatuotas tam tikru žinomu laiku nuo sužadavimo pradžios. Tokiais matavimais bandinio spinduliavimą galima registruoti iki milisekundžių trukmės nuo sužadavimo akimirkos plačiame dinaminiam diapazone. Matavimo konfigūracija pavaizduota **11 pav.**

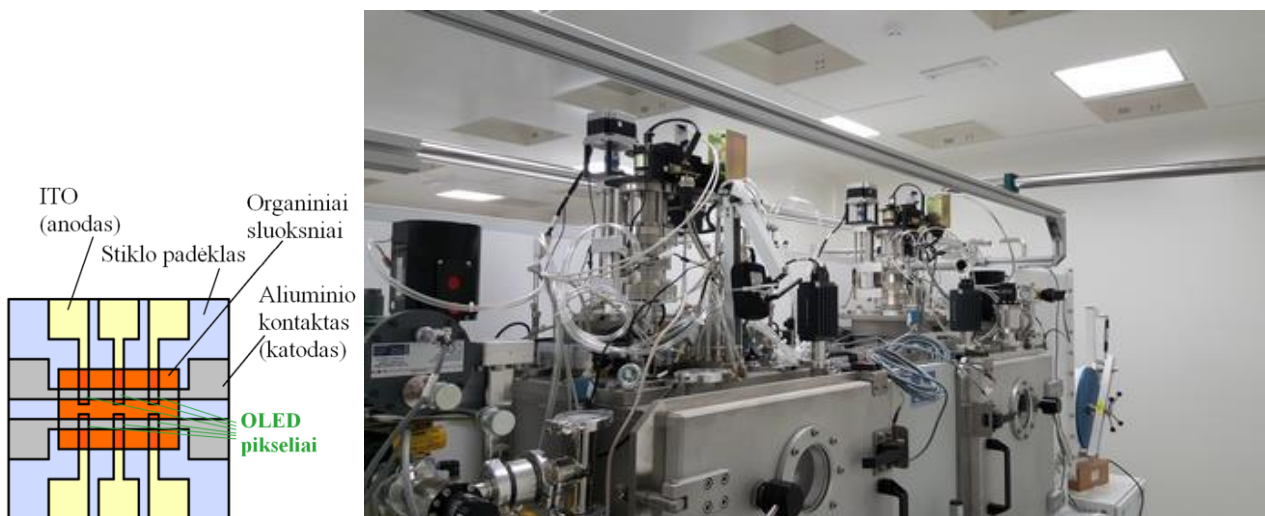


11 pav. Viršuje – principinė laikinės fluorescencijos ir uždelstosios fluorescencijos gesimų matavimo iCCD kamera schema, apačioje – gaunamų rezultatų – spektrų rinkinio, išskleisto laike – pavyzdys.

3.2 Vakuuminis garinimas

OLED prietaisų gaminimas atliekamas aukštame vakuume garinant organiką ir metalus ant padėklo su ITO. Garinimo įrangą sudaro dvi vakuuminės kameros (VST) – metalui ir organikai atskirai, tarp kurių yra maža pernešimo kamera, taip pat laikoma vakuume. Naudojama garinimo

aparaturą ir gaminamo OLED schema pavaizduotos **13** paveiksle. Pačios kameros patalpintos į inertinę atmosferą. Garinimo procesas automatizuotas ir valdomas kompiuteriu. Ant sukamo (15 rpm) padėklo su ITO užgarinami organiniai sluoksniai, po to bandinys pernešamas į metalo kamerą, kur užgarinami metalo kontaktai (katodas).



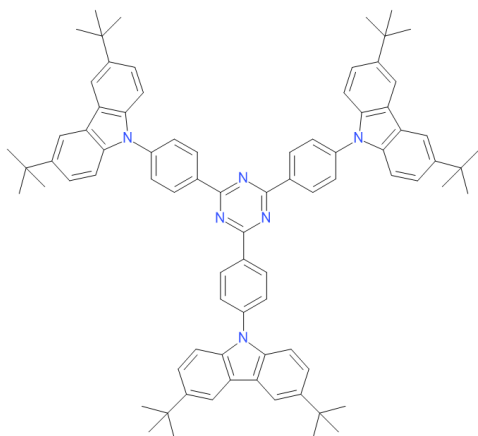
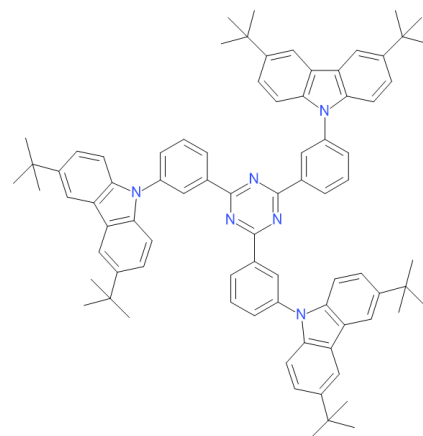
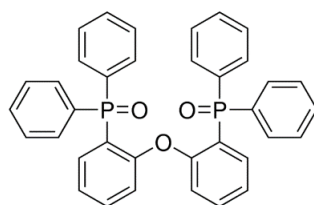
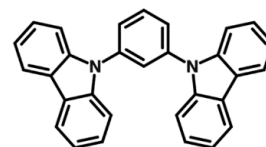
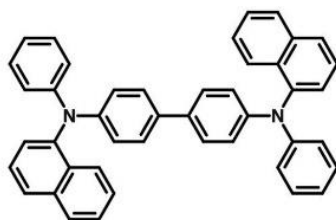
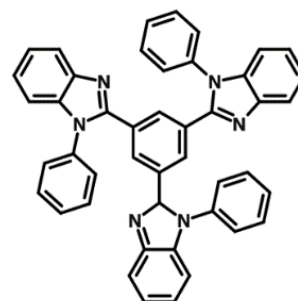
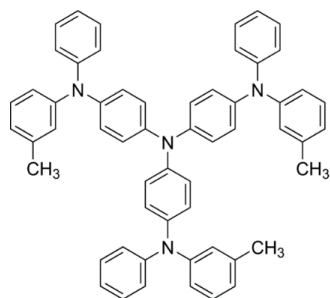
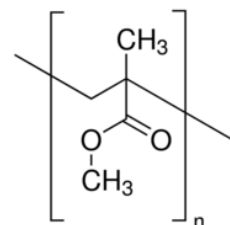
13 pav. Kairėje – gaminamo OLED schema, dešinėje – VU TMI esanti OLED garinimo aparatūra.

Garinimo laikiklyje talpinami 9 kvadratiniai padėklai, kiekvienas jų 25x25 mm dydžio. Kiekvienas padėklas turi šešis pikselius. Gaunami bandiniai vienu garinimo procesu užtikrina atsikartojamumą ir pašalina nekorektiškus rezultatus, galinčius atsitiktinai kilti dėl prietaiso gaminimo ar padėklo nešvarumų.

Po garinimo pagaminti šviestukai įkapsuliuojami skaidriu padėklu, kad būtų išvengta aplinkoje esančios drėgmės ir deguonies poveikio. Įkapsulavimas padaromas epoksidine derva pritvirtinant skaidrų stiklo gabalėlį ties organikos kraštais, bet išvengiant galimo trumpo jungimo.

3.3 Darbe naudojami junginiai

Darbo metu tiriami TADF spinduoliai **TpCZ** ir **TmCZ** susintetinti prof. J. V. Gražulevičiaus vadovaujamoje mokslinių tyrimų grupėje Kauno technologijos universitete Cheminės technologijos fakultete. Organiniai junginiai m-MTDATA, DPEPO, NPB, TPBi, mCP, LiF yra komerciškai prieinami ir pirkti iš Ossila Limited bei Sigma-Aldrich. Molekulių cheminės struktūros pavaizduotos **14 pav.**

a) **TpCZ**b) **TmCZ**c) **DPEPO**d) **mCP**e) **NPB**f) **TPBi**g) **m-MTDATA**h) **PMMA**

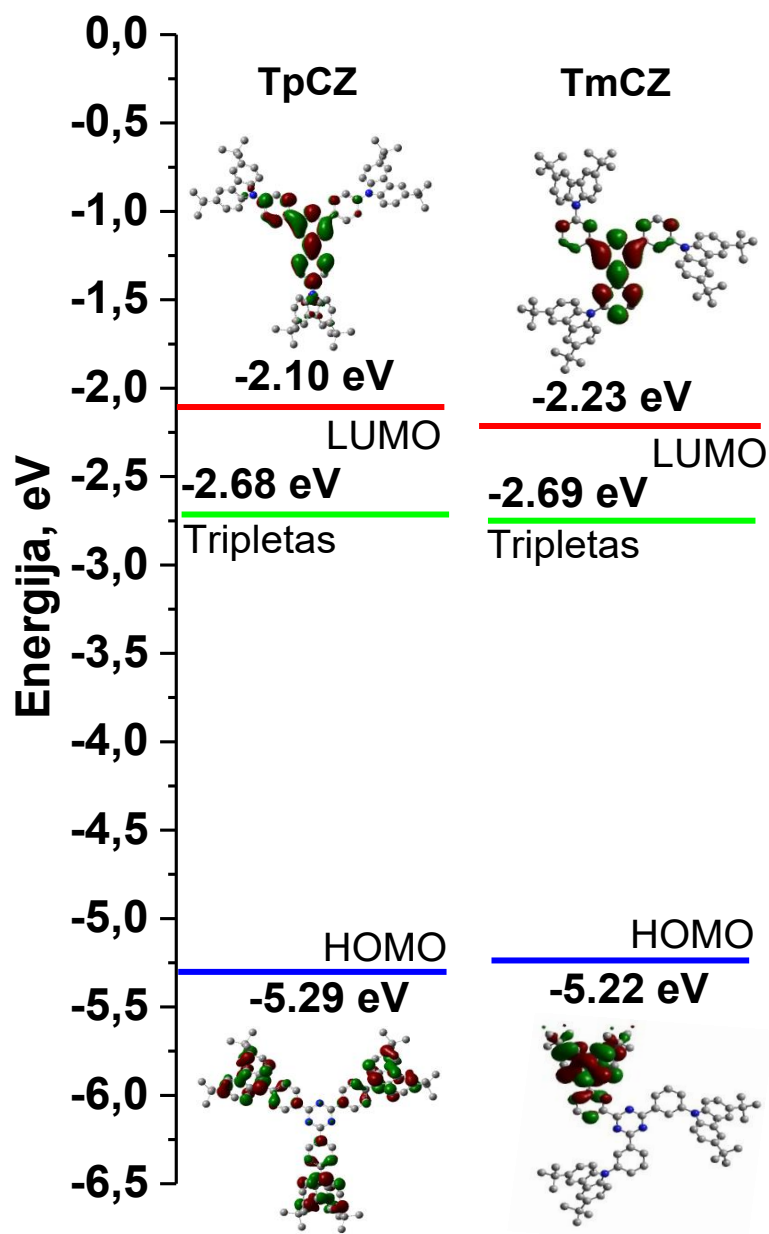
14 pav. Darbo metu naudoti organiniai junginiai: spinduoliai **TpCZ** (a), **TmCZ** (b), matrica DPEPO (c), skylių pernašos medžiagos mCP (d) ir NPB (e), elektronų pernašos medžiaga TPBi (f), skylių injekcijos medžiaga m-MTDATA (g), polimerinė matrica PMMA (h)

4 Tyrimo rezultatai

Darbo metu pirmiausia buvo ištirtos optinės naujų TADF junginių **TpCZ** ir **TmCZ** savybės: liuminescencijos spektrai, kvantiniai našumai skirtingo poliškumo matricose, taip pat gesimo kinetikos ir jų priklausomybė nuo spinduolio koncentracijos matricoje bei nuo aplinkos temperatūros. Kartu buvo atlikti modeliavimo darbai, iš kurių nustatyta optimali tiriamų molekulių geometrija bei įvertintos jų HOMO ir LUMO.

4.1 DFT skaičiavimai

Šių TADF junginių DFT skaičiavimai buvo atlikti prof. J. V. Gražulevičiaus vadovaujamoje mokslinėje grupėje KTU. Molekulių geometrijos optimizavimas pagrindinėje būsenoje atliktas naudojant DFT B3LYP/6-31G(d) paketą vakuomo sąlygomis. Singletų energijos įvertintos naudojant TD-DFT rB3LYP/6-31G metodą vakuomo sąlygomis. Pagrindiniai skaičiavimų rezultatai pavaizduoti **15 pav.** DFT skaičiavimai parodo, kad **TpCZ** molekulėje HOMO orbitalė pasiskirsčiusi ant donorinių karbazolo pakaitų, o LUMO orbitalė – ant akceptorius triazino. Tokia pati situacija matyti ir **TmCZ** junginyje, tačiau čia HOMO pavaizduota ant vieno iš trijų fenilo-karbazolo šakų. Taip yra dėl to, kad, optimizuojant HOMO būseną, krūvis pereidinėja nuo vieno donorinio pakaito iki kito, kol praranda pakankamai energijos, kad liktų ant kurios nors iš donoro šakų. Optimizavus molekulių geometriją nustatyta, kad **TpCZ** junginyje karbazolo pakaitai pasisukę nuo juos prie akceptorius jungiančio fenilo žiedo per 48.1°, o **TmCZ** – per 51.6°. Gautos HOMO ir LUMO vertės atitinkamai **TpCZ** ir **TmCZ** junginiams bei iš DFT įvertintos ΔE_{ST} vertės surašytos 1 lentelėje. Rezultatai parodo, kad ΔE_{ST} mažesnis junginiui **TmCZ**, todėl reikia tikėtis, kad junginyje vyks spartesnis RISC procesas ir našesnė TADF. Taip yra dėl to, kad jame donoriniai karbazolo pakaitai jungiami meta padėtyje prie fenilo žiedo, taip sumažindami HOMO ir LUMO persiklojimą – sužadinta būseną labiau lokalizuojama ir konjugacija neišplinta iki karbazolo pakaitų. Taip pat iš DFT skaičiavimų galima prognozuoti, kad junginių liuminescencija kils iš ICT eksitonų spindulinės rekombinacijos, kadangi tiriami junginiai – donor-akceptorinės struktūros, kurių HOMO ir LUMO pakankamai atskirtos.



15 pav. Tirtų spinduolių **TpCZ** ir **TmCZ** HOMO, LUMO orbitalių ir pamatuotos tripletinių būsenų energijos vertės.

1 lentelė. **TpCZ** ir **TmCZ** junginių apskaičiuotos HOMO, LUMO, ΔE_{ST} vertės

Junginys	Tripletas, eV	HOMO, eV	LUMO, eV	Apskaičiuotas ΔE_{ST} , eV
TpCZ	2.68	5.29	2.1	0.310
TmCZ	2.69	5.22	2.23	0.129

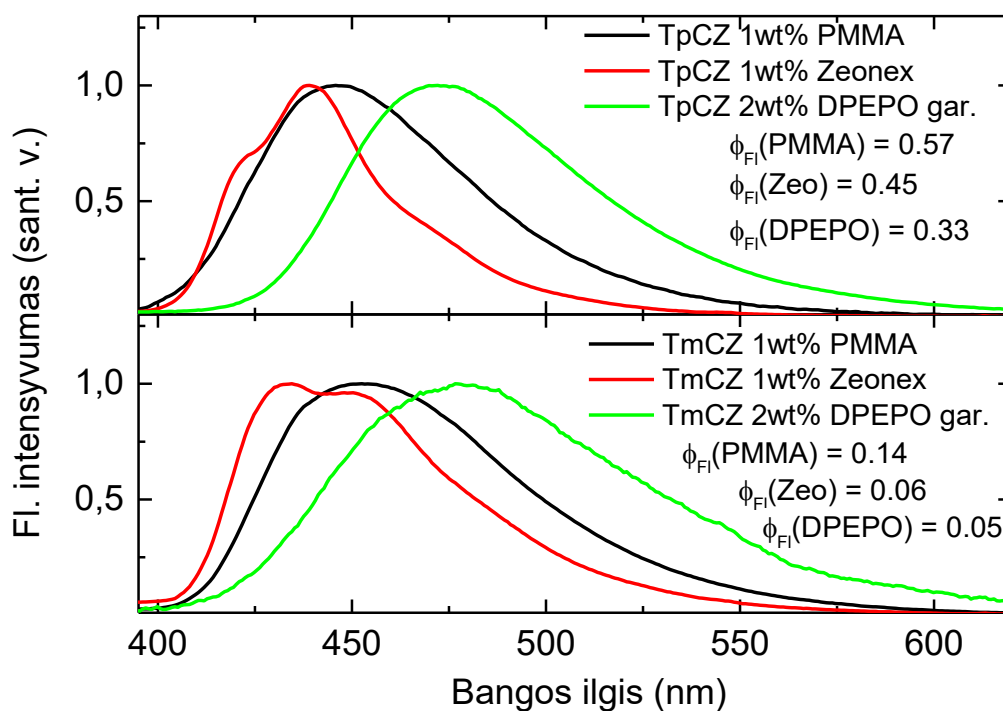
4.2 TADF junginių spindulinės savybės skirtingose matricose

Norint įvertinti eksitonų pobūdį TADF junginiuose, jie buvo tiriami skirtingo poliškumo matricose. Taip pat garinimo būdu suformuoti sluoksniai, atitinkantys emisinius sluoksnius OLED prietaise, kad būtų įvertintas galimas OLED prototipo našumas.

Ištyrus TADF molekules skirtingose matricose nustatyti jų spinduliavimo bangos ilgiai, dominuojantis eksitonų pobūdis bei kvantiniai našumai. Spinduolio molekulių koncentracija matricoje pasirinkta nedidelė (1-2 wt%) tam, kad būtų išvengta žalingų koncentracinio gesinimo reiškinių. Iš pasirinktų matricų Zeonex atitinka mažiausiai polinę aplinką, o DPEPO – labiausiai. Didėjant aplinkos poliškumui junginių spinduliavimo spektras slenkasi į raudonąją pusę – tai bruožas, būdingas ICT tipo eksitonams. Į Zeonex matricą įterptų molekulių fluorescencijos spektruose matyti virpesinė struktūra (**16 pav.**), nes Zeonex atitinka mažiausiai polinę terpę. Čia matomas spinduliavimo spektras yra lokalaus sužadavimo pobūdžio. Dėl molekulinės struktūros panašumų junginiai turi panašų virpesinį spektrą su išreikštomis smailėmis ties 423 nm, 438 nm, 469 nm ir 433 nm, 450 nm, 480 nm atitinkamai **TpCZ** ir **TmCZ** junginiams. Matyti, kad abiemis molekulėms skirtumas tarp šių smailių panašus. Dėl skirtingos molekulių geometrijos **TpCZ** spektre dominuoja antrasis virpesinis pakartojimas, o **TmCZ** – pirmasis. Fluorescencijos spektrai abiemis junginiams išplinta bei pasislenka į ilgabangę pusę įterpus juos į PMMA matricą, taigi galima manyti, kad atsiranda ICT pobūdis. **TmCZ** spinduliavimo kvantinis našumas mažesnis už **TpCZ** lyginant tiek PMMA, tiek Zeonex, tiek DPEPO matricose gautus rezultatus. Taip yra dėl to, kad, kaip anksčiau minėta, **TmCZ** junginyje HOMO ir LUMO mažiau persikloja, kas sąlygoja sumažėjusį osciliatoriaus stiprį [8] ir atitinkamai kvantinį našumą. Norint įvertinti našumo išaugimą dėl TADF, jis buvo pamatuotas beorėje aplinkoje. Pašalinus iš bandinio aplinkos orą, panaikinamas TADF slopinantis deguonis, todėl galima tikėtis kvantinio našumo išaugimo. Tai – vienas TADF reiškinių bruožų. Šis eksperimentas atliktas DPEPO bandiniuose, kadangi DPEPO yra mažamolekulinė matrica su aukšta tripleto energija, plačiai naudojama organiniuose šviestukuose. Pagrindiniai junginių optinio charakterizavimo metu gauti parametrai parodyti 2 lentelėje.

2 lentelė. Tirtų spinduolių **TpCZ** ir **TmCZ** pagrindiniai fluorescencijos skirtingose matricose parametrai.

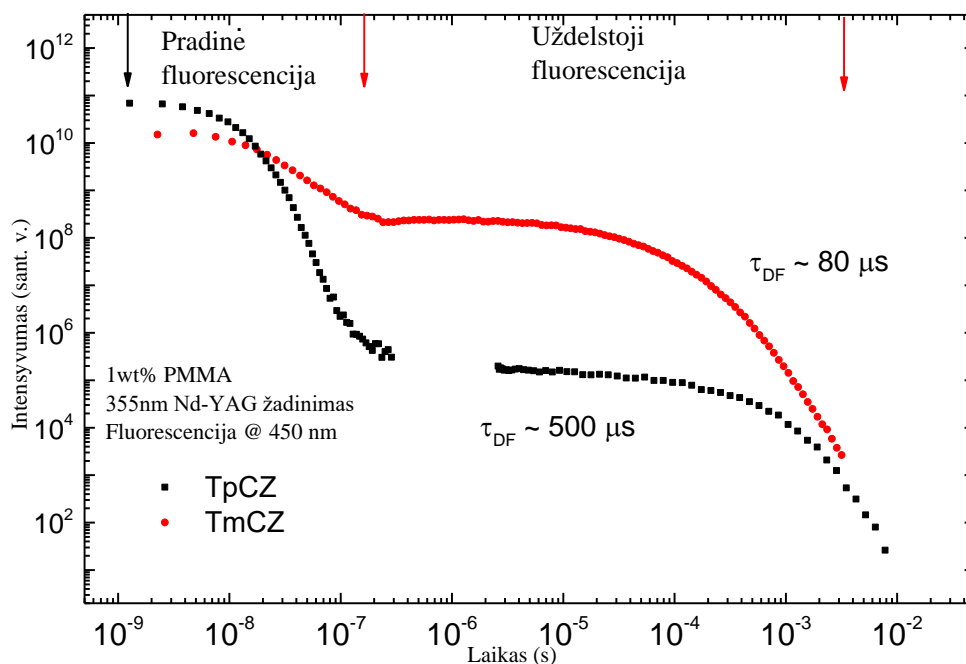
Junginys	Zeonex		PMMA		DPEPO		
	λ_{\max} , nm	QY	λ_{\max} , nm	QY	λ_{\max} , nm	QY	QY -O ₂
TpCZ	423, 438, 469	0.45	445	0.57	470	0.33	0.35
TmCZ	433, 450, 480	0.06	452	0.14	477	0.05	0.25



16 pav. Tirtų spinduolių **TpCZ** (viršuje) ir **TmCZ** (apačioje) fluorescencijos spektrai ir našumai skirtingose matricose.

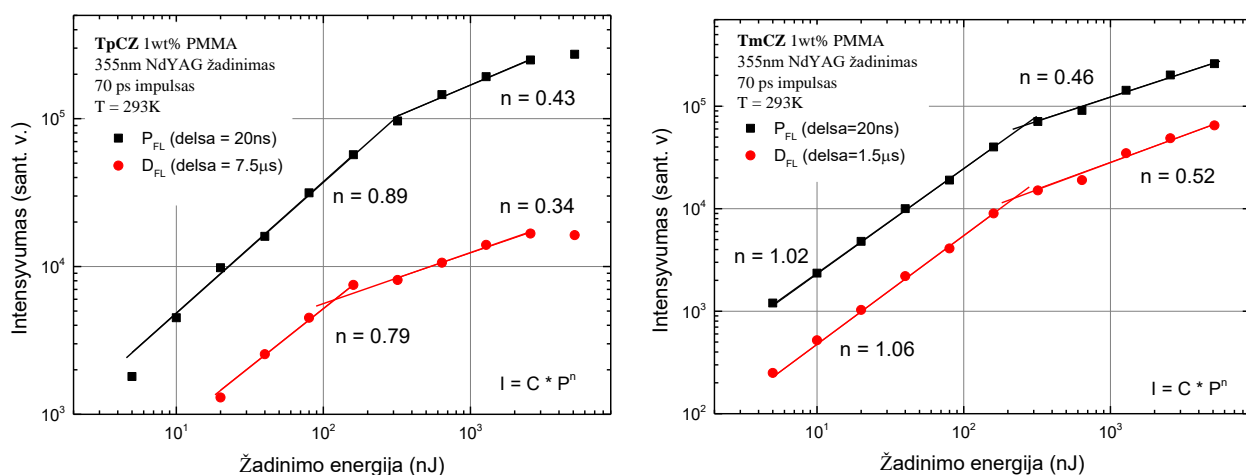
4.3 Laikinės TADF junginių priklausomybės

Kita TADF junginių charakterizavimo dalis – jų fotoluminescencijos gesimo tyrimas. Šie gesimo matavimai atlikti su Andor iCCD, bandinius laikant kriostate. Patalpinus bandinius į kriostatą galima iš aplinkos pašalinti deguonį, tokiu būdu pašalinant žalingą nespindulinės relaksacijos per deguonį kanalą. Iš gesimo kinetikų matyti, kad abu junginiai pasižymi uždelstąja fluorescencija. Dėl ICT eksitonų pobūdžio, junginių kinetikos tirtos PMMA matricoje (17 pav.). Gesimo kinetikos parodo, kad **TpCZ** pradinis intensyvumas didesnis nei **TmCZ**, tačiau pastarojo junginio uždelstoji fluorescencija labiau išreikšta. **TpCZ** junginio uždelstosios fluorescencijos integralinis intensyvumas sudaro 10^{-6} dalį pradinio intensyvumo, o **TmCZ** – 10^{-2} . Taip pat įvertintos uždelstosios fluorescencijos gesimo trukmės siekia 500 μ s ir 80 μ s atitinkamai **TpCZ** ir **TmCZ**. Šie skirtumai gali būti aiškinami tuo, kad **TmCZ** junginio ΔE_{ST} , pagal DFT duomenis, yra daugiau nei du kartus mažesnis. Tai sudaro mažesnę barjerą RISC procesui, taigi, jis vyksta daug efektyviau. Dėl to uždelstoji fluorescencija intensyvesnė **TmCZ** junginyje.



17 pav. Tirtų spindulių TpCZ ir TmCZ liuminescencijos gesimo kinetikos.

Norint įsitikinti, kad matuojama uždelstoji fluorescencija yra dėl RISC proceso, o ne dėl bandinyje vykstančio TTA, buvo atliktas spinduliavimo intensyvumo nuo sužadavimo galios tyrimas (18 pav.). Kadangi $I = C * P^n$, gaunamas laipsnio rodiklis n parodo, kokio tipo procesas vyksta tiriamame bandinyje. Rezultatai parodė, kad, esant mažos galios sužadimams, tiek pradinės, tiek uždelstosios fluorescencijos intensyvumai didėja proporcingai galios didėjimui su laipsnio rodikliu, artimu vienetui. Tai – TADF proceso įrodymas, kadangi šis procesas monomolekulinis. Didinant sužadavimo galią matyti, kad intensyvumo priklausomybė kinta – laipsnio rodiklis tampa artimas 0.5. Taip yra dėl to, kad esant didelei sužadavimo galiai sukuriama ženkliai daugiau sužadimų, kurie gali vienas su kitu anihiliuoti, taip sukurdami vieną spinduliniu būdu rekombinuojantį eksitoną. Jei šis anihiliacijos procesas yra TTA, bandinyje taip pat gali būti stebima uždelstoji fluorescencija, tačiau jos kreivė būtų ne eksponentinė, o laipsninė funkcija. Eksperimento metu nustatyta, kad tiek pradinės, tiek uždelstosios fluorescencijos intensyvumai nuo sužadavimo galios kinta taip pat – prie didesnių sužadavimo galių laipsnio rodiklis nuo 1 pakinta į 0.5. Tai reiškia, kad šis pokytis nulemtas ne dėl TTA, o greičiausiai dėl SSA proceso, antraip pradinė fluorescencijos dalis nuo sužadavimo galios nepriklaustų. Iš rezultatų matyti, kad TADF procesą junginiuose galima stebėti bandinius žadinant ne didesne nei 200 nJ energija.



18 pav. Tirtų spindulių **TpCZ** (kairėje) ir **TmCZ** (dešinėje) liuminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo sužadavimo galios. Juoda linija pažymėta pradinė fluorescencija, raudona – uždelstoji

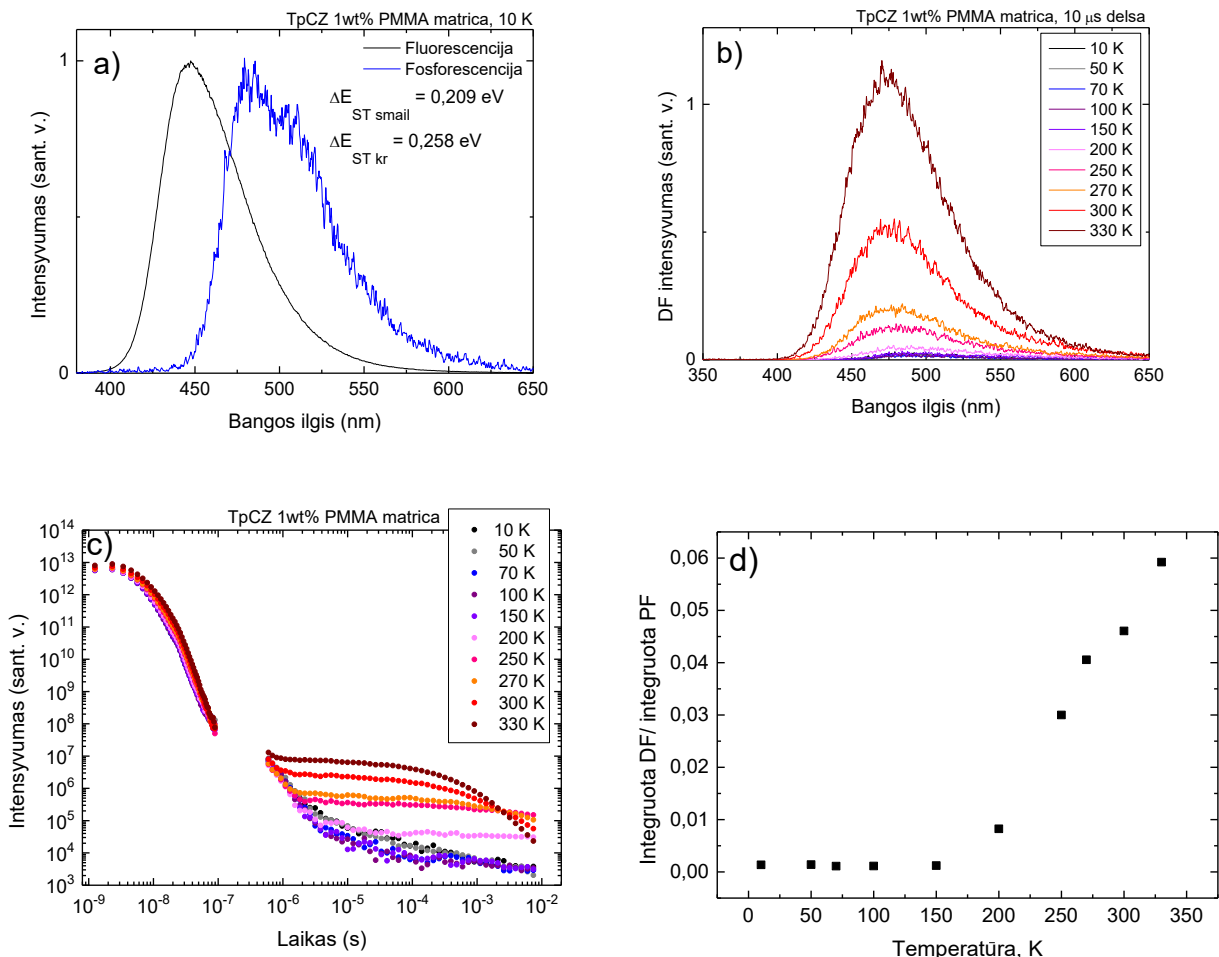
4.4 TADF junginių temperatūrinės priklausomybės

Kadangi TADF – šiluma aktyvuojamas procesas, iš temperatūrinių priklausomybių eksperimentiškai galima nustatyti svarbų TADF parametą – ΔE_{ST} . Tiriant junginių TADF savybes buvo atlikti eksperimentai skirtingose aplinkos temperatūrose, jas keičiant nuo 300 K iki 10 K.

4.4.1 TpCZ temperatūrinė priklausomybė

Atšaldžius **TpCZ** bandinį buvo pamatuotas jo fosforescencijos spektras (**19 pav.**, a). Fluorescencijos ir fosforescencijos spektrų palyginimas leidžia eksperimentiškai įvertinti ΔE_{ST} skirtumą, kuris gaunamas 0.21 eV lyginant spektrų smailes ir 0.25 eV lyginant spektrų kraštus. Skirtumas tarp eksperimentiškai gautų ir DFT būdu apskaičiuotų ΔE_{ST} verčių gali būti aiškinamas tuo, kad DFT skaičiavimų metu buvo padaryta prielaida, kad molekulės yra vakuume, o matuojamos jos įterptos į polimero matricą. Toks aplinkos skirtumas gali turėti nedidelės įtakos molekulės ΔE_{ST} skirtumui. Šaldant bandinį buvo registruojami jo spinduliavimo spektrai ir gesimo kinetikos esant skirtingoms temperatūroms. Spektrų, pamatuotų su 10 μ s pavėlinimu, atitinkančių uždelstosios fluorescencijos dalies spektrą, priklausomybė nuo temperatūros pavaizduota **19 pav.**, b. Matyti, kad mažėjant temperatūrai uždelstosios fluorescencijos spektro intensyvumas krenta ir beveik išnyksta esant itin žemoms temperatūroms (10 K). Šis uždelstosios fluorescencijos mažėjimas žemėjant temperatūrai taip pat matyti ir gesimo kinetikų kreivėse (**19 pav.**, c). Uždelstosios fluorescencijos gesimas, prasidedantis ~700 ns po sužadavimo, yra eksponentinio gesimo formos ir aiškiai matomas kambario temperatūroje, o mažinant temperatūrą matyti, kaip jis slopsta. Žemose temperatūrose matomas signalas yra fosforescencija, kurios gesimo trukmė siekia ms eilės trukmę. Galiausiai

atidėtas integruotų uždelstosios fluorescencijos ir pradinės fluorescencijos santykis (**19 pav.**, d). Net esant aukščiausioms matuotoms temperatūroms šis santykis nėra didelis ir siekia apie 0.06, t.y., uždelstosios fluorescencijos indėlis yra 17 kartų mažesnis už pradinės fluorescencijos indėlį bendrai stebimoje fotoluminescencijoje. Iš grafiko matyti, kad stebimas uždelstosios fluorescencijos indėlis nebėra nykstamas tik nuo 200 K temperatūros. Tai reiškia, kad RISC procesas molekulėje aktyvuojamas ties 200 K ar didesnėje temperatūroje.

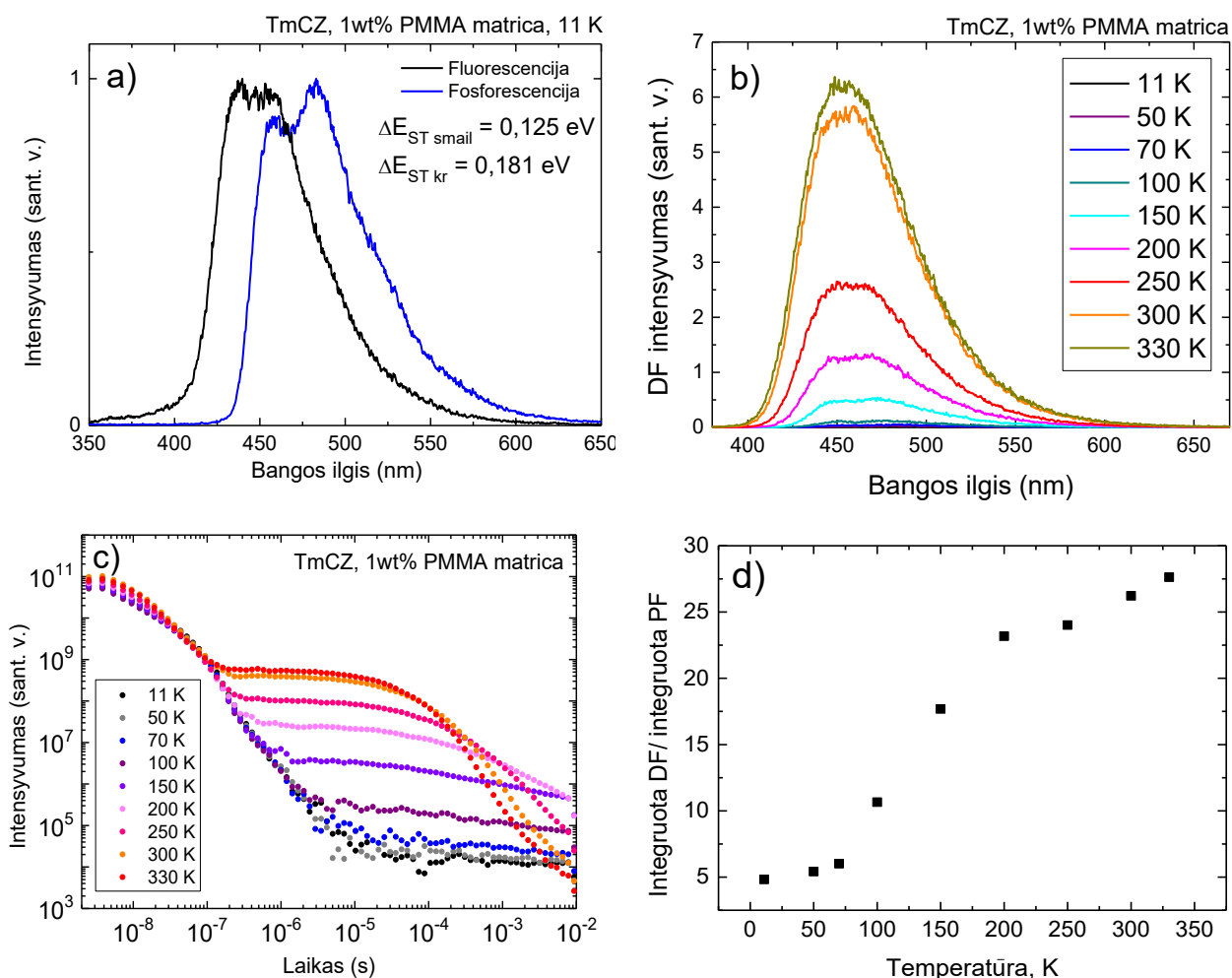


19 pav. Junginio **TpCZ** temperatūrinės priklausomybės ir iš jų gauti rezultatai: fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai (a), uždelstosios fluorescencijos spektro intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros (b), gesimo kinetikos esant skirtingai temperatūrai (c), integruotų uždelstosios fluorescencijos ir pradinės fluorescencijos intensyvumų santykio priklausomybė nuo temperatūros (d).

4.4.2 TmCZ temperatūrinė priklausomybė

Toliau bus aptariamos **TmCZ** junginio temperatūrinės priklausomybės. Pamatotas bandinio fosforescencijos spektras (**20 pav.**, a) parodė, kad jo smailė yra mažiau nutolusi nuo fluorescencijos spektro, lyginant su **TpCZ**. Tai savo ruožtu duoda mažesnę išmatuotą ΔE_{ST} energiją

skirtumą, gaunamą iš smailių padėties, ir iš juostos krašto. Šis skirtumas gaunamas panašus į apskaičiuotą DFT metodu. Išmatuota spinduliavimo spektro nuo temperatūros priklausomybė (**20 pav.**, b) rodo, kad uždelstosios fluorescencijos spektras gęsta mažėjant temperatūrai, tačiau, lyginant su **TpCZ** junginiu, signalas matomas ties žemesnėmis temperatūromis, t.y., esant 100 K. Tokia uždelstosios fluorescencijos priklausomybė nuo temperatūros matoma ir gesimo kinetikų kreivėse (**20 pav.**, c). Uždelstasis signalas prasideda ties ~100 ns ir yra eksponentinio gesimo formos, o mažėjant temperatūrai, uždelstoji fluorescencija pereina į fosforescenciją. **TmCZ** junginyje RISC procesas žymiai našesnis, dėl to uždelstoji fluorescencija prasideda anksčiau, yra mažesnės trukmės ir intensyvesnė. Jos ir fosforescencijos signalų intensyvumo santykis yra 10^5 eilės. Tai matoma ir iš uždelstosios bei pradinės fluorescencijos kinetikų integralų santykio (**20 pav.**, d), kuris siekia 30. Tai reiškia, kad uždelstoji liuminescencija šiame junginyje – dominuojantis procesas.



20 pav. Junginio **TmCZ** temperatūrinės priklausomybės ir iš jų gauti rezultatai: fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai (a), uždelstosios fluorescencijos spektro intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros (b), gesimo kinetikos esant skirtingai temperatūrai (c), integruotų uždelstosios fluorescencijos ir pradinės fluorescencijos intensyvumų santykio priklausomybė nuo temperatūros (d).

Šiuos temperatūrinių charakteristikų skirtumus tarp tirtų junginių galima paaikškinti ΔE_{ST} skirtumu, kadangi tai esminis parametras efektyviam TADF procesui. Kuo šis energijos barjeras mažesnis, tuo našesnė RISC proceso aktyvacija.

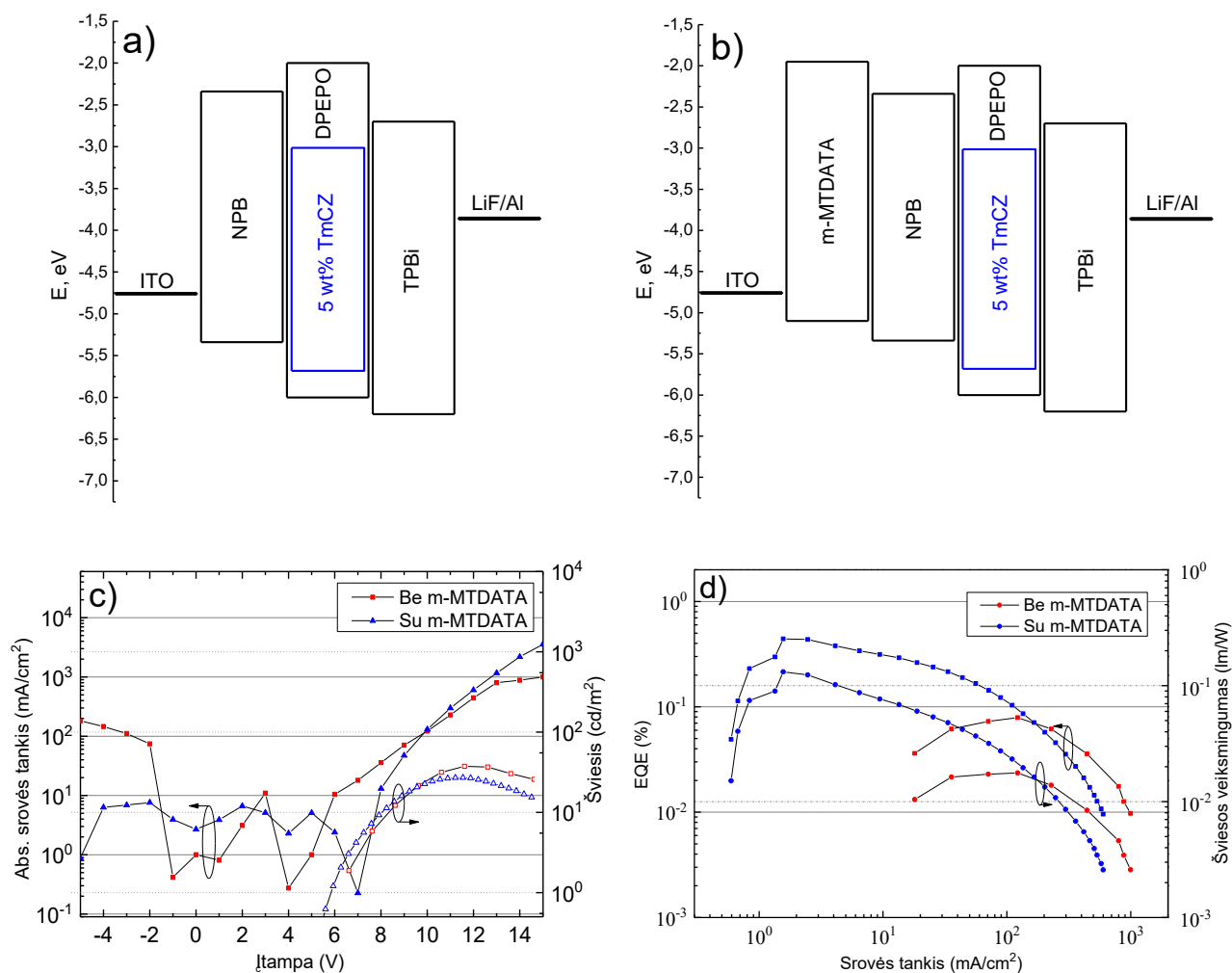
4.5 TmCZ OLED

Dėl ženkliai didesnės uždelstosios fluorescencijos indėlio, o kartu ir RISC proceso įtakos, organiniui šviestukui gaminti pasirinktas **TmCZ** spinduolis. DPEPO matrica pasirinkta **TmCZ** spinduoliui dėl savo pakankamai aukštos tripleto energijos, taip užtikrinant visišką energijos pernašą iš matricos į spinduolį. Pirmiausia atliktas preliminarus galimo aukščiausio **TmCZ** OLED EQE įvertinimas. Į (21) formulę įstačius **TmCZ**:DPEPO vidinio kvantinio našumo vertę beorėje aplinkoje (0.25), šviesos ištrūkios OLED vertę 0.22 ir tariant, kad visi injektuoti krūvininkai sudaro eksitonus, o visi sudaryti eksitonai išspinduliuoja šviesą, gaunama, kad $EQE_{max} = 5.5\%$. Toks įvertinimas neįskaityto galimybės, kad spinduliuojančios molekulės emisiniame OLED sluoksnyje gali būti orientuotos anizotropiškai, o tai lemtų didesnę šviesos ištrūkios vertę. Taip pat neįvertinama galimybė, kad, matuojant emisinio sluoksnio kvantinį našumą vakuume, bandinyje galėjo būti deguonies likutis, slopinantis našumą.

Pirmasis OLED prototipas pagamintas naudojant paprastą trijų sluoksnių struktūrą, ketvirtąjį bandant kaip skylių injekciją gerinantį sluoksnį. OLED prototipo struktūra yra [ITO/**m-MTDATA*** (10 nm)/NPB (15 nm)/**TmCZ**:DPEPO (5 wt%) 15 nm/TPBi (30 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm)], kur **m-MTDATA*** – skylių injekcijos ir pernašos, NPB – skylių pernašos, **TmCZ**:DPEPO – emisinis, TPBi – elektronų pernašos, LiF – elektronų injekcijos sluoksniai, o ITO ir Al – atitinkamai anodas ir katodas. OLED variantų energinės diagramos pavaizduotos (21 pav. a, b).

Ištyrus šviestukų voltamperines charakteristikas (21 pav. c) matyti prototipo struktūros netobulumai. Matuojant voltamperinę charakteristiką neigiamose įtampose matoma, kad prietaisu teka aukštos nuotėkio srovės (iki kelių šimtų mA/cm^2), o srovės kreivė netaisyklinga 0 V – 5 V ruože. Šiame ruože šviestukas nespinduliuoja, o jo spinduliavimo spektras pradamas registruoti prie 6-7 V įtampos. Tipinės OLED įsijungimo įtampos yra 3-5 V ruože. Toliau didinant įtampą šviestukas spinduliuoja šviesą, o jo voltamperinė charakteristika pereina į būdingą OLED j-V kreivę. Lyginant prietaisus su ir be skylių injekciją gerinančio sluoksnio **m-MTDATA** matyti, kad su minėtuoju sluoksniu šviestukai turi kur kas mažesnes nuotėkio sroves ir mažesnę įsijungimo įtampą. Taip yra dėl dviejų priežasčių – pirmiausia, dėl **m-MTDATA** HOMO energijos lygmens padėties, kuri yra arčiau anodo ITO darbinės funkcijos – tai sumažina skylių patekimo į organinius sluoksnius energinį barjerą. Antra priežastis – skylių injekcijos ir pernašos sluoksnių bendras storis artimesnis elektronų pernašos sluoksnio storiui, kas lemia geresnį krūvininkų balansą šviestuko viduryje esančiame

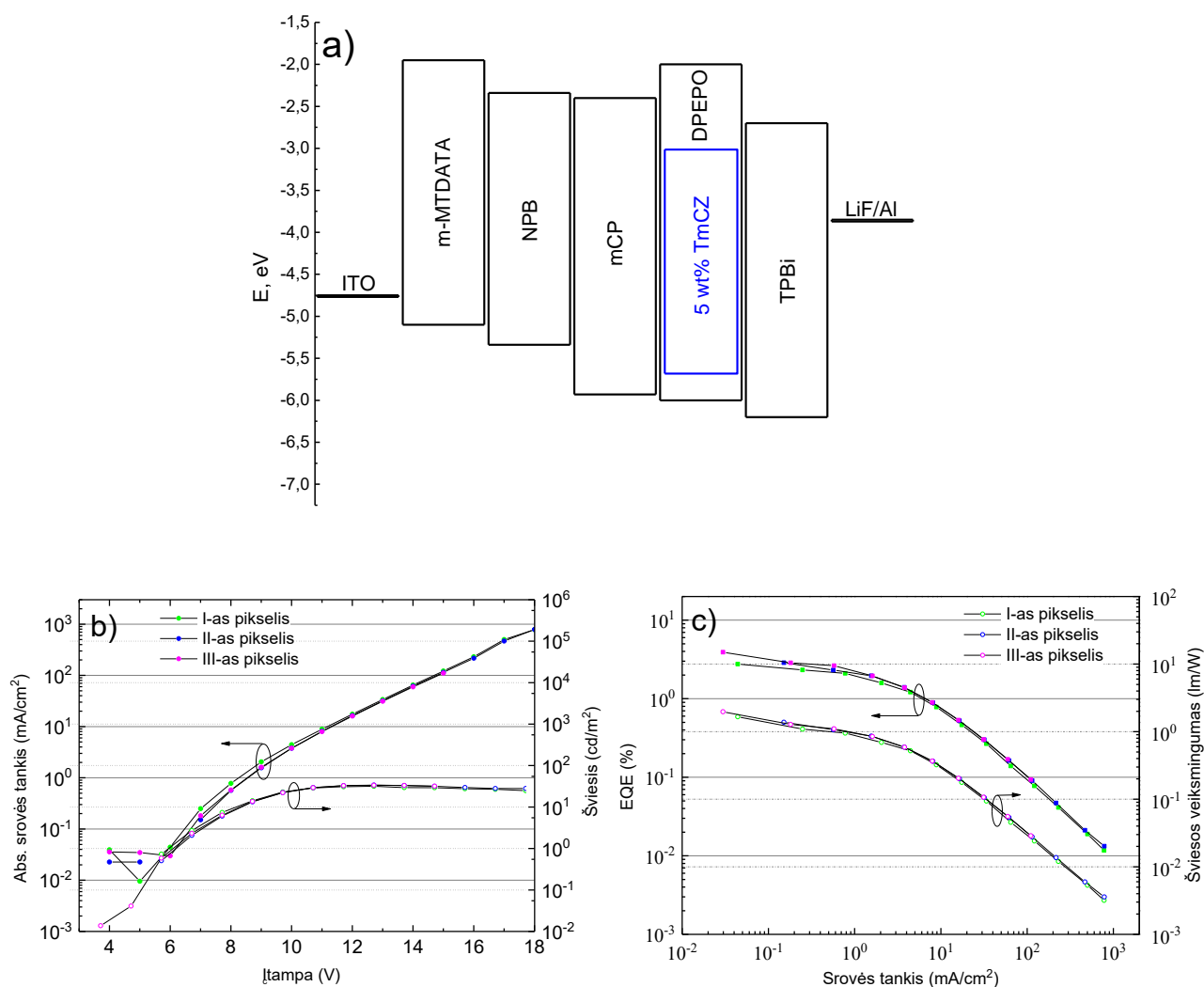
emisiniame sluoksnyje. To pasekmė – susidaro daugiau elektronų ir skylių porų – eksitonų, o atitinkamai jų daugiau ir relaksuoja spinduliniu būdu. Tai matyti ir EQE bei šviesos veiksmingumo kreivėse (**21 pav. d**). Šviestuko, turinčio m-MTDATA sluoksnį, EQE siekia 0.45%, o neturinčio – vos 0.1%. Apskritai, tokios mažos našumo ir srovių vertės išryškina keletą problemų OLED prototipe – jau minėtą prastą krūvininkų balansą bei per didelius barjerus jiems lengvai patekti į organinius sluoksnius ir keliauti tarp jų. Be to pastebėta, kad šviestuko spinduliavimo spektras prie aukštų įtampų kinta, tai yra nulemta spinduolio degradacijos. Tai iš dalies lemia OLED našumo mažėjimą esant didesnėms srovėms. Nuspręsta kitus šviestukus matuoti tik spinduliuojančiame ruože (3 V – 18 V).



21 pav. TmCZ OLED pirmoji versija. Energinė diagrama be skylių injekcijos sluoksnio m-MTDATA (a), su skylių injekcijos sluoksniu m-MTDATA (b), voltamperinės ir šviesio charakteristikos abiem variantais (c), EQE ir šviesos veiksmingumo charakteristikos abiem variantais (d).

Antroji TmCZ OLED versija pagaminta su skylių injekcijos sluoksniu m-MTDATA ir papildomu skylių pernašos ir eksitonų blokuojančiu sluoksniu mCP – [ITO/m-MTDATA (10 nm)/NPB (15 nm)/mCP (10 nm)/TmCZ:DPEPO (5 wt%) 20 nm/TPBi (30 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm)] (**22 pav. a**). Iš pirmosios OLED versijos nustatyta, kad prietaise yra injektuotų krūvininkų

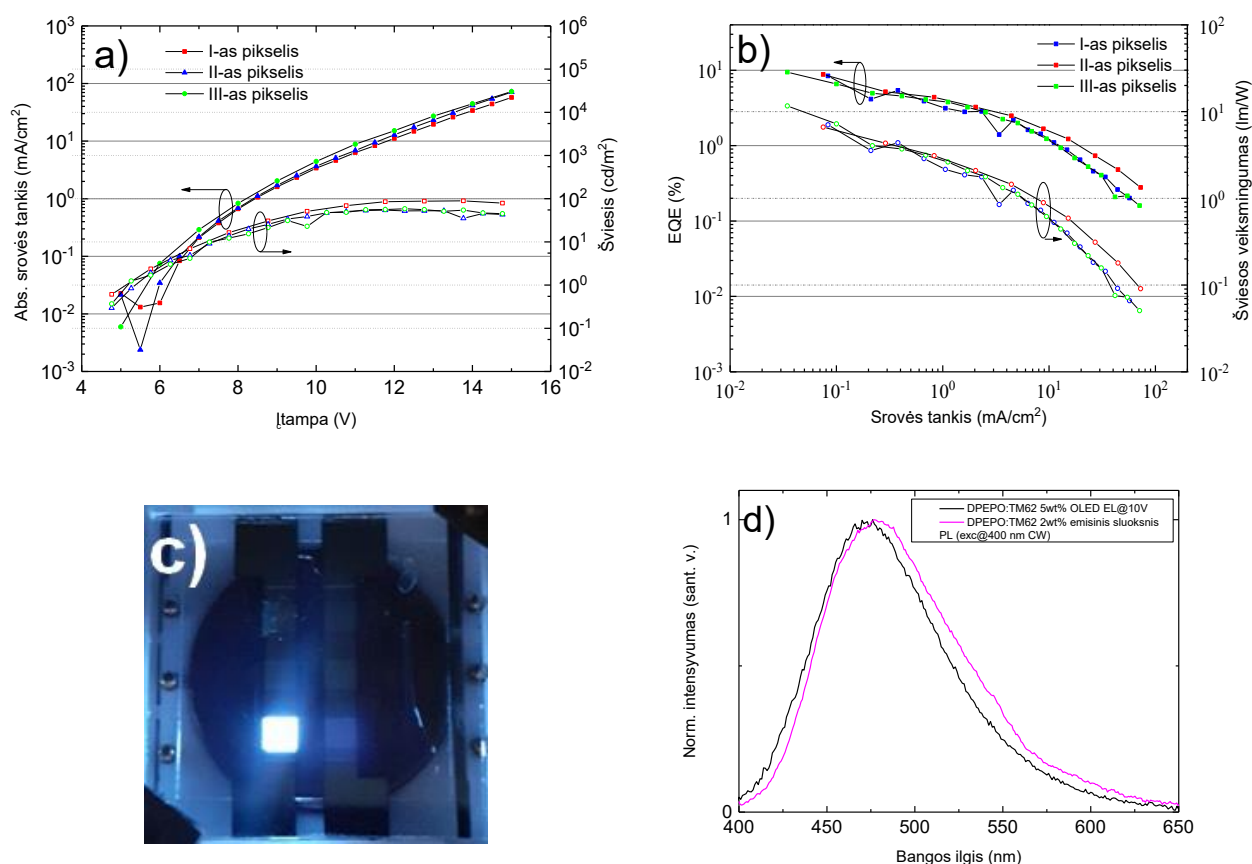
disbalansas, tad pridodamas dar vienas sluoksnis skylių pusėje turėtų šią problemą spręsti. Kartu iš mCP HOMO vertės energinėje diagramoje matyti, kad papildomas sluoksnis palengvina skylių injekciją į emisinio sluoksnio matricą DPEPO, t.y., sumažina energijos barjerą skylėms. Trečia, žinoma mCP tripleto energijos vertė, lygi 2.9 eV, kuri, palyginus su NPB ($E_T = 2.4$ eV), aukštesnė už **TmCZ** tripleto energiją 2.69 eV. Todėl šis sluoksnis sudaro barjerą ilgai gyvuojantiems ir galintiems difunduoti iš emisijos zonos tripletams, priversdamas juos likti emisiniame sluoksnyje. Tokiu atveju, visi sugeneruoti tripletai lieka emisiniame sluoksnyje ir yra didesnė tikimybė juos išnaudoti spinduliavimui. Iširtos voltamperinės OLED charakteristikos (**22 pav. b**) patvirtina aptartus rezultatus – antroji OLED versija turi mažesnes sroves ir mažesnę įsijungimo įtampą nei pirmoji versija, o jo EQE siekia 4% (**22 pav. c**). Srovių sumažėjimas šiuo atveju reiškia ne smarkų varžos padidėjimą dėl pridėto sluoksnio, o tai, kad didesnė dalis injektuotų krūvininkų sudaro eksitonus, kurie relaksuoja spinduliniu arba nespinduliniu būdu. Eksitonai – neutralios dalelės, tad pridėta įtampa prie OLED jiems įtakos neturi, todėl matuojama mažesnė srovė prietaise.



22 pav. TmCZ OLED antroji versija. Energinė diagrama (a), voltamperinės ir šviesio charakteristikos (b), EQE ir šviesos veiksmingumo charakteristikos (c).

Trečioji **TmCZ** šviestuko versija savo struktūra nesiskiria nuo antrosios, tačiau elektronų pernašos sluoksnis storesnis – [ITO/m-MTDATA (10 nm)/NPB (15 nm)/mCP (10 nm)/**TmCZ**:DPEPO (5 wt%) 15 nm/**TPBi** (45 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm)]. Toks pakitimas atliktas norint dar pagerinti krūvininkų balansą emisiniame sluoksnyje. Iš ištirtų voltamperinių šviestuko charakteristikų (**23 pav. a**) matyti, kad srovė, tekanti OLED, sumažėjo 10 kartų, lyginant su antrąja versija. Tai reiškia, kad 10 kartų daugiau injektuojamų krūvininkų sudaro eksitonus, kurių dalis spinduliuoja šviesą. Tai lemia, kad šviestuko EQE išaugo iki 9% (**23 pav. b**). Ši vertė didesnė nei preliminariai įvertinta **TmCZ** OLED našumo vertė. Tai leidžia daryti prielaidą, kad šviestuko emisiniame sluoksnyje esančios **TmCZ** molekulės orientuojasi anizotropiškai, o tai didina maksimalią galimą šviesos ištrūką. Veikiančio OLED nuotrauka pavaizduota (**23 pav. c**). Lyginant OLED ir emisinio sluoksnio fotoluminescencijos spektrus (**23 pav., d**) matyti, kad jie labai panašūs. Tai reiškia, kad OLED elektroluminescencija yra nulemta to paties spindulinės rekombinacijos proceso, kaip ir fotoluminescencijoje.

Galima teigti, kad prietaise pasiekta puiki krūvio balanso sąlyga, taigi, buvo sėkmingai atlikta prietaiso optimizacija bei pasiekta teorinė maksimali EQE vertė su **TmCZ** spinduoliu. Gautas šviestuko maksimalus našumas (9%) beveik dvigubai viršija maksimalų singletinio šviestuko našumą (5%), taip yra dėl spinduolyje vykstančio RISC proceso ir ženklaus TADF pobūdžio.



23 pav. TmCZ OLED trečioji versija. Voltamperinės ir šviesio charakteristikos (a), EQE ir šviesos veiksmingumo charakteristikos (b), veikiančio OLED pikselio nuotrauka (c), šviestuko EL ir emisinio sluoksnio PL spektrai (d).

Išvados

1. Iširti bandinių liuminescencijos spektrai, našumai ir gesimo kinetikos patvirtina TADF egzistavimą triazino junginiuose **TpCZ** ir **TmCZ**. Bedegvonėje atmosferoje junginių gesimo kinetikose atsiranda ryški uždelstosios fluorescencijos komponentė, o kvantiniai našumai išauga nuo 33% iki 35% ir nuo 5% iki 25%, atitinkamai **TpCZ** ir **TmCZ** junginiuose.

2. Tyrimų metu nustatyti ΔE_{ST} parametrai TADF junginiams **TpCZ** ir **TmCZ** atitinkamai 0.2 ir 0.12 eV gerai sutampa su DFT skaičiavimų prognozėmis (atitinkamai 0.31 ir 0.129 eV). ΔE_{ST} mažesnis **TmCZ** junginyje dėl meta padėtyje prijungtų elektronų donorų karbazolų, kas lemia prastesnę HOMO-LUMO sanklotą, o tai lemia našesnę TADF procesą.

3. Atlikta **TmCZ** OLED optimizacija, kurios metu šviestuko EQE pagerintas nuo 0.5% iki 9%. Pasiiekta aukštesnė nei preliminariai įvertinta (5.5%) OLED našumo vertė ir realizuotas našus mėlynas trečiosios kartos organinis šviestukas, paremtas nauju triazino TADF junginiu.

Literatūros sąrašas

- [1] Ch. Adachi, *Third-generation organic electroluminescence materials*, Japanese Journal of Applied Physics **53**, 060101 (2014)
- [2] S. Juršėnas, *Organiniai puslaidininkiai*, (Vilniaus Universitetas, Vilnius, 2008)
- [3] S. Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai* (Vilniaus Universitetas, Vilnius, 2008)
- [4] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett., Vol 51, No. 12, (1987)
- [5] http://iet.jrc.ec.europa.eu/energyefficiency/sites/energyefficiency/files/reqno_jrc92975_jrc92975_online.pdf.pdf
- [6] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals ir Polymers* (Oxford University Press, Oxford, U.K. 1999)
- [7] A. Köhler, H. Bässler, *Triplet states in organic semiconductors*, Materials Science ir Engineering R **66**, (2009)
- [8] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, ir C. Adachi, *Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence*, Nature **492**, 234 (2012)
- [9] F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, ir A. P. Monkman, *Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters*, Adv. Mater. **25**, 3707–3714 (2013)
- [10] M. Schwörer ir H. C. Wolf., *Organic Molecular Solids*, WILEY-VCH (Weinheim), 1st edition (2007)
- [11] W. Brütting, *Physics of organic semiconductors*, WILEY-VCH (Weinheim), 1st edition (2005)
- [12] A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Malpuech, ir F. P. Laussy, *Microcavities*, Oxford University Press (New York), 1st edition (2007)
- [13] P. W. Atkins ir R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press (New York), 3rd edition (1997)
- [14] S. Schols, *Device Architecture ir Materials for Organic Light-Emitting Devices*, Springer (Dordrecht), 1st edition (2011)
- [15] H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, WILEY-VCH (Weinheim), 1st edition (2008)
- [16] N. J. Turro, V. Ramamurthy, ir J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry - An Introduction*, University Science Books (USA), 1st edition (2009)
- [17] D. J. Gaspar, E. Polikarpov, *OLED fundamentals* (CRC Press, 2015)
- [18] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, ir C. H. Chen. *Electroluminescence of doped organic thin films*, Journal of Applied Physics **65**, 3610 (1989)

- [19] H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chenais, M.-C. Castex, D. Ades, A. Siove, ir B. Geffroy, *White organic light-emitting diodes with fine chromaticity tuning via ultrathin layer position shifting*, Applied Physics Letters 89, 183513 (2006)
- [20] O. Mikhnenko, R. Ruiter, P. Blom, ir M. Loi, *Direct Measurement of the Triplet Exciton Diffusion Length in Organic Semiconductors*, Physical Review Letters 108, 137401 (2012)
- [21] U. Würfel, M. Thorwart, ir E. Weber, *Quantum Efficiency in Complex Systems, Part II: From Molecular Aggregates to Organic Solar Cells*, Elsevier (USA), 1st edition (2011)
- [22] A. Albini, R. Fausto, J. S. S. de Melo, A. Maldotti, F. Puntoriero, C. Clementi, ir G. Favaro, *Photochemistry*, The Royal Society of Chemistry (Cambridge), 3rd edition (2011)
- [23] C. Szymanski, *Investigation of Photophysical ir Photochemical Processes in Conjugated Polymer Nanoparticles by Single Particle ir Ensemble Spectroscopy*, ProQuest (Weinheim), 1st edition (2009)
- [24] M. A. Baldo, C. Adachi, ir S. R. Forrest, *Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation*, Physical Review B 62, 10967 (2000)
- [25] S. Reineke, G. Schwartz, K. Walzer, ir K. Leo, *Direct observation of host-guest triplet-triplet annihilation in phosphorescent solid mixed films*, Solidi-Rapid Research Letters 3, 67 (2009)
- [26] N. C. Giebink ir S. R. Forrest, *Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent ir phosphorescent organic light emitting diodes*, Physical Review B 77, 235215 (2008)
- [27] S.-J. Su, E. Gonmori, H. Sasabe, ir J. Kido, *Highly Efficient Organic Blueir White-Light-Emitting Devices Having a Carrier- ir Exciton-Confining Structure for Reduced Efficiency Roll-Off*, Advanced Materials 20, 4189 (2008)
- [28] W. Ji, L. Zhang, ir W. Xie, *Improving efficiency roll-off in phosphorescent OLEDs by modifying the exciton lifetime*, Optics Letters 37, 2019 (2012)
- [29] K. S. Yook ir J. Y. Lee, *High-efficiency deep-blue organic light-emitting diodes based on a thermally activated delayed fluorescence emitter*, Adv. Mater., **24**, 3145 (2012)
- [30] K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato ir C. Adachi, Nature Photonics 6, 253 (2012)
- [31] B. Frederichs ir H. Staerk, *Energy splitting between triplet ir singlet exciplex states determined with E-type delayed fluorescence*, Chem. Phys. Lett., vol. 460, no. 1–3, pp. 116–118, 2008.
- [32] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, ir W. Huang, *Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics*, Adv. Mater., pp. 7931–7958, 2014.
- [33] T. Serevičius, T. Nakagawa, M. Kuo, S. Cheng, K. Wong, C. Chang, R. C. Kwong, S. Xiae ir C. Adachi, *Enhanced electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence from a carbazole-triazine derivative*, Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 15850–15855 (2013)

- [34] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, Ch. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics*, *Adv. Mater.*, 7931–7958 (2014)
- [35] G. Méhes, H. Nomura, Q. Zhang, T. Nakagawa, ir C. Adachi, *Enhanced Electroluminescence Efficiency in a Spiro-Acridine Derivative through Thermally Activated Delayed Fluorescence*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 11311 (2012)
- [36] M. Pope, H. P. Kallmann, ir P. Magnante, *Electroluminescence in Organic Crystals*, *The Journal of Chemical Physics* **38**, 2042 (1963)
- [37] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, ir K. Leo, *White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency*, *Nature*, 459, 234–238, (2009)
- [38] D. Gebeyehu, K. Walzer, G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, J. Birt, A. Gerhard, P. Stössel, ir H. Vestweber, *Highly efficient deep-blue organic light-emitting diodes with doped transport layers*, *Synthetic Metals* **148**, 205 (2005)
- [39] T. Matsushima ir C. Adachi, *Extremely low voltage organic lightemitting diodes with p-doped alpha-sexithiophene hole transport ir n-doped phenyldipyrenylphosphine oxide electron transport layers*, *Applied Physics Letters* **89**, 253506 (2006)
- [40] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, ir S. R. Forrest, *Nearly 100 % internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device*, *Journal of Applied Physics* **90**, 5048 (2001)
- [41] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thomson, ir S. R. Forrest, *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices*, *Nature* **395**, 151 (1998)
- [42] M. A. Baldo, M. E. Thompson, ir S. R. Forrest, *Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices*, *Pure ir Applied Chemistry* **71**, 2095 (1999)
- [43] G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, ir J. Salbeck, *High-efficiency ir low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers*, *Applied Physics Letters* **85**, 3911 (2004)
- [44] K. H. Lee, J. N. You, S. Kang, J. Y. Lee, H. J. Kwon, Y. K. Kimb, S. S. Yoon. *Synthesis ir electroluminescent properties of blue-emitting t-butylated bis(diarylaminooaryl)anthracenes for OLEDs*, *Thin Solid Films* 518, 6253–6258, (2010)
- [45] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, Ch. Adachi, *High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters*, *Nature Communications* 5, 4016 (2014)

- [46] L. H. Smith, J. A. E. Wasey, I. D. W. Samuel, ir W. L. Barnes, *Light Out-Coupling Efficiencies of Organic Light-Emitting Diode Structures ir the Effect of Photoluminescence Quantum Yield*, *Advanced Functional Materials* **15**, 1839 (2005)
- [47] T. Tsutsui, E. Aminaka, C. P. Lin, ir D.-U. Kim. *Extended molecular design concept of molecular materials for electroluminescence: sublimed-dye films, molecularly doped polymers ir polymers with chromophores*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical ir Engineering Sciences* **355**, 801 (1997)
- [48] N. C. Greenham, R. H. Friend, ir D. D. C. Bradley, *Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for Efficiency Calculations*, *Advanced Materials* **6**, 491 (1994)
- [49] M.-H. Lu ir J. C. Sturm, *Optimization of external coupling ir light emission in organic light-emitting devices: modeling ir experiment*, *Journal of Applied Physics* **91**, 595 (2002)
- [50] M. Vengris, *Eksperimentinės biofizikos metodai: paskaitų konspektas*, Vilnius (2006-2008)
- [51] B. Li, H. Nomura, H. Miyazaki, Q. Zhang, K. Yoshida, Y. Suzuma, A. Orita, J. Otera, Ch. Adachi, *Chem. Lett.* 2014, 43, 319.
- [52] I. Slowik, A. Fischer, S. Gutsche, R. Brückner, H. Fröb, S. Lenk, S. Reineke, K. Leo, *New concept for organic light-emitting devices under high excitations using emission from a metal-free area*, 2016, konferencijos tezės

Santrauka

Paulius Imbrasas

Trečios kartos organinių šviestukų su naujais triazino junginiais optimizavimas

Šiuolaikiniai našūs OLED įtaisai pramonėje gaminami fosforescencinių spinduolių pagrindu. Tokie spinduoliai pasiekia aukštus našumus dėl savo struktūroje turimo sunkiojo metalo atomų. Šiluma aktyvuojama uždelstoji fluorescencija (TADF) – procesas, leidžiantis gaminti prietaisus be sunkiuosius metalo atomus naudojančių spinduolių ir vis tiek pasiekti šimtaprocentinį vidinį našumą panaudojant atgalinę interkombinacinę konversiją (RISC). Tai – našumu prilygstanti alternatyva fosforescenciniams spinduoliams, dėl to šis mechanizmas sulaukia vis daugiau dėmesio. TADF paremti organiniai šviestukai vadinami trečiosios kartos OLED prietaisais. Magistro darbo tikslas buvo įvertinti TADF pobūdį turinčių triazino molekulių **TpCZ** ir **TmCZ** fotoluminescencijos ir TADF savybes bei suformuoti organinį šviestuką ir jį optimizuoti naudojant minėtus junginius kaip spinduolius.

Magistro darbe pristatomos TADF pobūdį turinčių junginių **TpCZ** ir **TmCZ** liuminescencijos savybės. Iš DFT skaičiavimų ir eksperimentinių rezultatų nustatyta, kad **TmCZ** junginyje TADF procesas našesnis ir dominuojantis, priešingai nei **TpCZ**, kur dominuoja pradinė fluorescencijos dalis. Šis skirtumas kyla dėl to, kad elektronų donoriai karbazolai **TmCZ** junginyje jungiami meta padėtyje prie fenilo žiedų, šitaip labiau atskiriant HOMO ir LUMO bei sudarant didesnę pasisukimo kampą tarp donoro ir akceptoriaus. Šis skirtumas matyti iš fotoluminescencijos matavimų – **TmCZ** junginyje uždelstosios fluorescencijos dalis labiau išreikšta gesimo kinetikose, o matuojant kvantinį našumą intertinėje atmosferoje matyti didesnis našumo išaugimas (nuo 5% iki 25%). Dėl to **TmCZ** pasirinktas TADF OLED formavimui. Junginį įterpus į DPEPO matricą įvertintas junginio kvantinis našumas beorėje aplinkoje (25%), kuris turėtų lemti optimizuoto OLED EQE lygų 5.5%.

Optimizavus **TmCZ** OLED maksimalus pasiektas EQE buvo 9%. Taip yra dėl galimai OLED garinimo metu anizotropiškai išsidėstančių spinduolio molekulių. Pasiektas TADF OLED našumas (9%) beveik dvigubai didesnis už singletinio OLED maksimalų našumą (5%), tai yra nulemta spartaus RISC ir našaus TADF proceso **TmCZ** junginyje.

Summary

Paulius Imbrasas

Optimization of third generation OLEDs featuring new triazine derivatives

Contemporary OLED devices are fabricated using phosphorescent materials. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) is an alternative, enabling the fabrication of OLEDs based on singlet state emission and still reaching internal quantum efficiencies of unity. This way, no phosphorescent materials are used in efficient OLEDs, thus reducing their cost and increasing the lifetime of operation. OLEDs based on TADF are called third generation OLEDs. The aim of this work is to investigate triazine-based TADF emitters **TpCZ** and **TmCZ**, evaluate their photoluminescence and TADF properties and to create and optimize a TADF OLED device with the investigated compounds as emitters.

In this work, an investigation of luminescence properties of compounds **TpCZ** and **TmCZ** is presented. DFT calculations and experimental data show that the emitter **TmCZ** has a more efficient TADF; in it the delayed fluorescence is dominant, compared to **TpCZ** where the prompt fluorescence is more prominent. This is because in **TmCZ** the electron donors carbazoles are connected in the meta position to the benzene rings, which leads to less overlapping HOMO-LUMO. This is evident from the PL decay curves, where **TmCZ** has a faster TADF decay and from degassed QY measurements, where **TmCZ** efficiency increases from 5% to 25%. That is why the compound **TmCZ** was chosen as the emitter for the TADF OLED prototype. Quantum efficiency of the **TmCZ** doped into DPEPO host in degassed atmosphere is 25%, which means that the EQE of the OLED should be 5.5% if the device is optimized.

The optimized **TmCZ** OLED EQE reached 9%. This is likely due to anisotropic configuration of the emitter molecules in the emitting layer, which increases the outcoupling factor. An efficient blue TADF OLED was created, with EQE values almost doubled from the maximum fluorescent OLED EQE. This is due to a fast RISC and efficient TADF process in the compound **TmCZ**.