

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

STEPONAS RAIŠYS

EKSITONŲ DIFUZIJOS VALDYMAS ORGANINĖSE
OPTOELEKTRONIKOS MEDŽIAGOSE

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius, 2017 metai

Disertacija rengta 2013 – 2017 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas – dr. Karolis Kazlauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama disertacijos Gynimo taryboje:

pirmininkas – prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika - 02P);

nariai:

prof. habil. dr. Gytis Juška (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika - 02P),

prof. dr. Roland Tomašiūnas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija - 08T),

prof. dr. Edvinas Orentas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P),

prof. dr. Anna Köhler (Bairoito (Bayreuth) universitetas, fiziniai mokslai, fizika - 02P).

Disertacija ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje 2017 m. spalio mėn. 26 d. 14 val. Nacionaliniame fizinių ir technologijos mokslų centre, A101 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017 m. rugsėjo mėn. 26 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje ir VU interneto svetainėje adresu:

<https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

1	ĮVADAS	5
2	EKSITONŲ DIFUZIJOS NUOTOLIO MATAVIMO METODAI	9
2.1	Monte Karlo modeliavimas	10
2.2	Fiorsterio rezonansinės energijos pernaša.....	11
2.3	Šterno Folmerio gesinimas.....	11
3	EKSPERIMENTŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	13
3.1	TPA darinių fotofizikinės savybės ir singuletinių eksitonų difuzija	13
3.1.1	Feniletetil pakaitais modifikuotų TPA darinių fotofizikinės savybės ..	14
3.1.2	TPA dendrimerų fotofizikinės savybės	19
3.1.3	Singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis TPA dariniuose.....	20
3.1.4	Singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis TPA dimeruose.....	23
3.1.5	Singuletinių eksitonų difuzija 1,8-naftalimido šoninėmis grupėmis modifikuotuose TPA dariniuose	24
3.1.6	Skyriaus apibendrinimas	26
3.2	Šviesos konversija sensibilizuotuose DPA/PMMA sluoksniuose.....	27
3.2.1	DPA/PtOEP/PMMA sluoksnių fotofizikinės savybės.....	29
3.2.2	Tripletinių eksitonų difuzija DPA/PtOEP/PMMA sluoksniuose.....	31
3.2.3	TTA-UC gesinimas tripletinių eksitonų sensibilizatoriumi	32
3.2.4	Singuletinių eksitonų difuzija DPA/PMMA ir DPA/PtOEP/PMMA sluoksniuose	34
3.2.5	Šviesos konversijos našumo didinimas panaudojant fluorescuojančias singuletinių eksitonų gaudyklės	35
3.2.6	Skyriaus apibendrinimas	37
4	IŠVADOS	39
5	ŽINIOS APIE AUTORIŲ	40
6	BIBLIOGRAFIJA	44

Santrumpų sąrašas

C – koncentracija	PCBM – [6,6]-fenil-C61-butilo rūgšties metil esteris
$^{\circ}C$ – laipsniai Celsijaus	PE – pireno darinys
D – eksitonų difuzijos koeficientas	PMMA – polimetilmetakrilatas
d – tarpmolekulinis atstumas	PS – polistirenas
DMPE – 2,2-di(4-metoksifenil)etenil)	PtOEP – platinos oktaetilporfirinas
DPA – 9,10-difenilantracenas	Q – santykinis gesinimo efektyvumas
DPE – 2,2-difeniletetil	R_0 – Fioosterio spindulys
f_i – dalinis indėlis į bendrą fluorescencijos intensyvumą	ρ – tankis
h – Planko konstanta	THF – terahidrofuranas
IM – naftalimidai	TPA – trifenilaminas
IME – naftalimid-etenil	TPD – trifenilamino dimeras
IRF – instrumentinė atsako funkcija	TTA – tripletinė anihiliacija
k – savaiminio eksitonų gesimo sparta	TTET – tripletinių eksitonų energijos pernaša
k_F – Fioosterio rezonansinė energijos pernašos sparta	TTA-UC – šviesos konversija
k_q – eksitonų gesinimo sparta	Z – dimensiškumo konstanta
K_{SV} – Šterno Folmerio konstanta	ε' – sugerties intensyvumas
L_D – eksitonų difuzijos nuotolis	σ_A – sugerties skerspjūvis
λ_{FL}^{max} – fluorescencijos juostos maksimumas	τ – eksitonų gyvavimo trukmė
λ_{abs}^{max} – sugerties juostos maksimumas	τ_q – eksitonų gyvavimo trukmė su gesikliais
MPE – 2-metil-2-feniletetil	$\langle \tau \rangle$ – vidutinė gyvavimo trukmė
n – lūžio rodiklis	Φ_{FL} – fluorescencijos kvantinis našumas
P – tikimybė	Φ_{Ph} – fosforescencijos kvantinis našumas
P3HT – poli(3-heksiltiofen-2,5-diil)	Φ_{UC} – šviesos konversijos kvantinis našumas

1 Įvadas

Organinės medžiagos, sudarytos daugiausiai iš anglies atomų, dėl praktiškai beribio cheminių jungčių skaičiaus leidžia plačiai valdyti šių medžiagų elektrines ir optines savybes cheminės inžinerijos metodais.¹ Nepaisant to, organinių medžiagų molekulinė struktūra nulemia jų tarpusavio sąveikas, kurioms reiškiantis molekulės pasižymi išskirtiniu pakavimusi kietame būvyje ir dėl to – unikaliomis mechaninėmis savybėmis. Šios savybės įgalina susintetinti lengvas, lanksčias, tamprias, itin plonus sluoksnius formuojančias, optiškai skaidrias bei potencialiai pigias medžiagas, leidžiančias gaminti didelio ploto optoelektronikos prietaisus – kas būtent ir lėmė jų pasaulinį pripažinimą.^{2,3} Organinių medžiagų savybės leidžia formuoti funkcinius sluoksnius iš tirpalų, o tai atveria plačias galimybes gaminti prietaisus klasikinėmis spausdinimo technologijomis – tokiomis kaip rašalinis spausdinimas ar štapavimas. Jas pritaikius potencialiai mažais kaštais ir nenutrūkstamai iš ritinio būtų galima gaminti prietaisus. Organinių prietaisų spektras yra itin platus ir pritaikomas įvairiose srityse, kaip antai integruotuose grandynuose,⁴ bendrajame apšvietime,⁵ vaizduokliuose,⁶ jutikliuose,⁷ kserografijoje,⁸ saulės energetikoje⁹ ir daugelyje kitų sričių.¹⁰ Tačiau didelė organinių junginių ir iš jų pagamintų prietaisų įvairovė negarantuoja jų sėkmingo įsitvirtinimo rinkoje. Tam, kad galėtų joje sėkmingai konkuruoti, daugeliui jų reikalingi detalūs moksliniai tyrimai. Globali siekiamybė sumažinti iškastinio kuro naudojimą ir vis didėjantis energijos poreikis stipriai stumia į priekį organinių saulės elementų tyrimus ir vystymą, kadangi jų efektyvumas ir ilgaamžiškumas dar nėra pakankami.¹¹

Saulės elementuose saulės energija yra verčiama į elektros energiją vienas po kito vykstančių fotofizikinių procesų sekos dėka. Šie procesai apima fotonų sugertį ir eksitonų formavimąsi, eksitonų difuziją link donorinės ir akceptorinės medžiagų sandūros, eksitonų disociaciją į laisvuosius krūvininkus, jų dreifą iki kontaktų ir krūvininkų surinkimą iš medžiagos į kontaktus. Šie procesai vyksta paeiliui, todėl norint gauti didžiausią prietaiso našumą, reikia užtikrinti maksimalų kiekvieno iš procesų efektyvumą. Buvo pademonstruota, kad energijos

konversijos našumas saulės elementuose tiesiogiai koreliuoja su eksitonų difuzijos nuotoliu donorinėje medžiagoje, kadangi eksitonų difuzija yra vienas iš pirmųjų procesų saulės celės veikime.¹² Eksitonų difuzijos nuotolis organinėse netvarkiose medžiagose paprastai neviršija 10 nm, tuo tarpu sugerties gylis šiose medžiagose yra bene eile didesnis ir viršija 100 nm. Toks skirtumas lemia eksitonų relaksaciją dar jiems nepasiekus donoro-akceptoriaus sandūros, kur jie galėtų disocijuoti ir kurti fotosrovę. Dėl šios priežasties organinių medžiagų, pasižyminčių ilgu eksitonų difuzijos nuotoliu, kūrimas ir tyrimai yra itin aktualūs.

Kitas labai svarbus saulės celių efektyvumą nulemiantis veiksnys yra saulės elemento gebėjimas išnaudoti kuo platesnę saulės spinduliuotės spektro dalį. Saulės spinduliuotės spektras yra itin platus – nuo ultravioletinės iki infraraudonosios spinduliuotės –, taigi praktiškai yra neįmanoma sukurti organinę medžiagą, galinčią sugerti šviesą tokiam plačiame intervale. Vienas iš galimų šios problemos sprendimo būdų yra tandeminės saulės celės kūrimas, kurioje panaudojamos kelios skirtingą draustinę energijų tarpą turinčios medžiagos. Kitas alternatyvus sprendimo būdas – pasinaudojimas šviesos konversijos reiškiniu, kuris leidžia mažesnės energijos fotonus konvertuoti į didesnės energijos, remiantis tripletinių eksitonų anihiliacijos principu, ir tokiu būdu praplėsti saulės elementų sugerties spektrą.¹³ Šviesos konversija turi vieną pranašumą lyginant su tandemėmis saulės celėmis – šviesą konvertuojančius sluoksnius galima pritaikyti tiek organinėms, tiek neorganinėms saulės celėms ir, priešingai nei tandeminėse saulės celėse, saulės spinduliuotės spektro sugertis praplečiama ne aktyviajame sluoksnyje, todėl nereikia papildomai balansuoti fotosrovės ir nekuriami potenciniai barjerai krūvininkams. Tripletinių eksitonų anihiliacijos sąlygota šviesos konversija (TTA-UC) gali vykti esant santykinai nedidelės galios tankio nekoherentinei žadinančiajai spinduliuotei ($\sim 10 \text{ mW/cm}^2$), todėl pakanka saulės spinduliuotės šiam procesui vykti.¹⁴ TTA-UC kvantinis našumas tirpaluose ar skystojoje fazėje siekia iki 26%,¹⁵ tuo tarpu praktiniams taikymams daug patrauklesniuose kietuosiuose sluoksniuose TTA-UC kvantinis našumas yra daugiau kaip eile mažesnis.¹⁶ Šis našumo sumažėjimas dažnai priskiriamas neefektyviai tripletinių eksitonų difuzijai, nes du tripletiniai eksitonai, tarpusavyje

susitinkantys difuzijos pagalba, yra reikalingi vienam singuletiniam eksitonui suformuoti. Vis dėlto iki šiol detalių sisteminių tiek tripletinių, tiek singuletinių eksitonų difuzijos tyrimų šviesą konvertuojančiuose sluoksniuose nėra atlikta.

1.1 Disertacijos tikslas ir uždaviniai

Disertacijos tikslas yra išmokti valdyti eksitonų difuziją grynuose trifenilamino darinių ir polimeriniuose difenilantraceno sluoksniuose, siekiant juos pritaikyti efektyvesnių organinių optoelektroninių prietaisų, tokių kaip saulės celės ar šviesos konverteriai, kūrime. Tikslui pasiekti suformuluoti tokie uždaviniai:

1. Atlikti TPA junginių su šoninėmis fenilėtenil grupėmis fotofizikinių savybių charakterizavimą ir nustatyti juose vykstančių procesų priklausomybes nuo šoninių grupių tipo ir jų skaičiaus įvairiose terpėse.
2. Remiantis laikinės skyros fluorescencijos tūrinio gesinimo metodu bei Monte Karlo modeliavimo rezultatais kiekybiškai įvertinti eksitonų difuzijos priklausomybę nuo fenilėtenil ir naftalimido šoninių grupių tipo ir jų skaičiaus TPA junginiuose.
3. Nustatyti fluorescencijos koncentracinio gesinimo, energijos pernašos efektyvumo, emisijos kvantinio našumo priklausomybę nuo spinduolio koncentracijos šviesą konvertuojančiuose DPA polimeriniuose sluoksniuose.
4. Nustatyti singuletinių ir tripletinių eksitonų difuzijos priklausomybę nuo spinduolio koncentracijos šviesą konvertuojančiuose DPA polimeriniuose sluoksniuose.
5. Įvertinti tripletinių eksitonų sensibilizatoriaus koncentracijos įtaką šviesos konversijos kvantiniam našumui.
6. Įvertinti fluorescuojančių singuletinių eksitonų gaudyklių pritaikymo galimybes šviesos konversijos našumo polimeriniuose sluoksniuose didinimui.

1.2 Naujumas ir aktualumas

Disertacijoje aprašomi fotofizikinių bei energijos pernašos procesų tyrimai naujuose fenilėtenil šoninėmis grupėmis modifikuotuose TPA dariniuose. Buvo nustatyta, kad šakotuose TPA dariniuose šoninės grupės suformuoja tankų

eksitonų būsenų tinklą, kas lemia ilgesnį eksitonų difuzijos nuotolį. Toks efektas iki šiol nebuvo stebėtas, o medžiagų, turinčių ilgą difuzijos nuotolį, nustatymas ir būdų, kaip tokias medžiagas kurti, suradimas yra labai svarbūs kuriant efektyvesnius organinius optoelektronikos prietaisus.

Sluoksnių formavimo iš lydalo technologija, kuomet sluoksniai staiga atšaldomi, leidžia pasiekti dideles DPA koncentracijas (iki 40% masės atžvilgiu) polimeriniuose sluoksniuose, esant silpnam fluorescencijos koncentraciniam gesinimui (iki 65% pradinio intensyvumo). Tokie sluoksniai su didele DPA koncentracija ir mažu fluorescencijos gesinimu iki šiol nebuvo pademonstruoti. Didelė spinduolio koncentracija užtikrina efektyvią eksitonų difuziją ir santykinai didelį šviesos konversijos kvantinį našumą sluoksniuose. Be to, laikinės skyros emisijos tūrinio gesinimo metodo pritaikymas tripletinių eksitonų difuzijos nuotolio nustatymui matuojant šviesos konversijos našumą buvo pademonstruotas pirmą kartą. Buvo atlikti tripletinių ir singuletinių eksitonų difuzijos nuotolio matavimai šviesą konvertuojančiuose polimeriniuose sluoksniuose ir nustatyta jų įtaka šviesos konversijos našumui. Tokie eksitonų difuzijos eksperimentai šviesą konvertuojančiuose sluoksniuose nebuvo atlikti prieš tai ir yra nauji. Taip pat buvo pademonstruota galimybė padidinti šviesos konversijos efektyvumą panaudojant fluorescuojančias singuletinių eksitonų gaudyklės, o tai leido pasiekti rekordinį šviesos konversijos našumą. Aukštas šviesos konversijos našumas išskirtinai svarbus praktiniu taikymo aspektu – jis leidžia gaminti efektyvesnius saulės elementus ar kitus šviesos konversijos principu besiremiančius optoelektronikos prietaisus.

1.3 Disertacijos ginamieji teiginiai

1. Singuletinių eksitonų difuzijos ilgis gali būti valdomas prijungiant skirtingą feniletetil ar naftalimido šoninių grupių skaičių ir tipą, kurios suformuodamos tankų eksitonų būsenų tinklą amorfiniuose TPA sluoksniuose pagerina eksitonų difuziją.
2. Tripletinių eksitonų difuziją kiekybiškai galima įvertinti matuojant šviesos konversiją, atsirandančią dėl tripletinių eksitonų anihiliacijos.

3. Tripletinių eksitonų difuzijos nuotolis DPA polimeriniuose sluoksniuose didėja (nuo 22 iki 60 nm) didinant spinduolio koncentraciją (nuo 20 iki 35 %) ir nėra pagrindinis TTA-UC našumą ribojantis faktorius. TTA-UC našumas sumažėja dėl energijos pernašos iš spinduolio singuletinio lygmens atgal į sensibilizatoriaus singuletinį lygmenį bei dėl pasireiškiančio tripletinių eksitonų gesinimo spinduolyje.
4. Fluorescuojančios singuletinių eksitonų gaudyklės įgalina pagerinti TTA-UC efektyvumą sensibilizuotuose polimeriniuose DPA sluoksniuose.

1.4 Autoriaus indėlis

Disertacijos autorius atliko visus disertacijoje pateiktus eksperimentus bei reikiamus skaičiavimus ir modeliavimus. Autorius taip pat aktyviai dalyvavo interpretuojant rezultatus ir ruošiant rankraščius publikacijoms.

Naujų junginių, pateikiamų disertacijoje, sintezė buvo atlikta Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros profesoriaus Juozo V. Gražulevičiaus, Kauno technologijos universiteto Organinės chemijos katedros profesoriaus Vytauto Getaučio bei Nacionalinio Singapūro universiteto Chemijos katedros profesoriaus Suresh Valiyaveetil vadovaujamos mokslinės grupės, kurioms autorius yra labai dėkingas.

2 Eksitonų difuzijos nuotolio matavimo metodai

Eksitonai netvarkiose organinėse medžiagose migruoja atsitiktinai šokuodami nuo molekulės prie molekulės ir per savo gyvavimo trukmę gali nukeliauti tik tam tikrą atstumą:

$$L_D = \sqrt{ZD\tau}, \quad (1)$$

kur D yra difuzijos koeficientas, τ - eksitonų gyvavimo trukmė, Z - dimensiškumo konstanta, kuri gali būti 1, 2 arba 3.

Eksitonų difuzijos nuotolis paprastai yra nustatomas fluorescencijos paviršinio gesinimo,^{12,17} laikinės skyros fluorescencijos tūrinio gesinimo,^{18,19} eksitonų anihiliacijos,²⁰ fotosrovės modeliavimo,^{21,22} laikinės skyros mikrobangų laidumo,²³ tiesioginio eksitonų vaizdavimo metodais²⁴ ar remiantis Fiersterio

rezonansinės energijos pernašos teorija.²⁵ Kiekvienas iš jų turi savo privalumus ir trūkumus, todėl taikomi pagal esamą situaciją.²⁶

2.1 Monte Karlo modeliavimas

Šis metodas leidžia nustatyti eksitonų difuzijos nuotolį organinėje medžiagoje įvedant į ją tam tikrą koncentraciją fluorescencijos gesiklių (PCBM).^{18,27} Tuomet eksperimentiškai išmatuotos fluorescencijos kinetikos modeliuojamos Monte Karlo būdu ir nustatomas tridimensinis eksitonų difuzijos nuotolis. Iš išmatuotų fluorescencijos kinetikų apskaičiuojamas santykinis fluorescencijos gesinimo parametras:

$$Q = 1 - \frac{\int PL_{(blend)} dt}{\int PL_{(pristine)} dt}. \quad (2)$$

Čia $PL_{(blend)}$ ir $PL_{(pristine)}$ yra fluorescencijos kinetika, išmatuota esant atitinkamai tam tikrai ir nulinei PCBM koncentracijai.

Modeliavimas atliekamas 50 nm kraštinės kube su periodinėmis kraštinėmis sąlygomis, kur Q , gesiklių koncentracija ir τ yra įvesties parametrai, o modeliavimo rezultatas – fluorescencijos kinetika.

Kambario temperatūroje eksitonų difuziją galima aprašyti normaliaja difuzijos lygtimi:²⁸

$$\frac{\partial [E]_{x,t}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [E]_{x,t}}{\partial x^2} - k[E]_{x,t}, \quad (3)$$

kur $[E]_{x,t}$ yra eksitonų koncentracija, x – atstumas, t – laikas, D – difuzijos koeficientas, k – eksitonų gesimo sparta. Pagal Einšteino – Smoluchovskio teoriją normalioji difuzija gali būti aprašoma kaip atsitiktinis šokavimas tam tikru nedideliu šuoliuku δs per trumpą laiko tarpą δt .¹⁸ Tuomet D išreiškiamas taip:

$$D = \frac{\delta s^2}{6\delta t}, \quad (4)$$

o L_D apskaičiuojamas pagal (1) lygtį. Modeliuojat yra laikoma, kad eksitonas relaksavo spinduliniu būdu, jei per laiko trukmę t_i jis nespėjo paliesti fluorescencijos gesiklio. t_i išreiškiamas taip:

$$t_i = -\tau \ln(w_i), \quad (5)$$

kur w_i – atsitiktinis skaičius tarp 0 ir 1. Priešingu atveju laikoma, kad eksitonas buvo užgesintas gesiklio.

2.2 Fiorsterio rezonansinės energijos pernaša

Šiuose skaičiavimuose analizuojami sąveikaujantys dipoliai, kurių energijos pernašos sparta aprašoma tokia išraiška:²⁹

$$k_F = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{d} \right)^6, \quad (6)$$

kur τ yra eksitono gyvavimo trukmė, d – tarpmolekulinis atstumas, R_0 – Fiorsterio spindulys, kuris parodo atstumą, ties kuriuo eksitono spindulinės relaksacijos tikimybė yra lygi pernašos tikimybei. Jis išreiškiamas taip:

$$R_0^6 = \frac{9\Phi_F\kappa^2}{128\pi^5n^4} \int \lambda^4 F_D(\lambda) \sigma_A(\lambda) d\lambda = \frac{9\Phi_F\kappa^2}{128\pi^5n^4} J(\lambda), \quad (7)$$

kur Φ_{FL} yra fluorescencijos kvantinis našumas, κ – dipolių orientavimosi faktorius, n – lūžio rodiklis, λ – bangos ilgis, F_D – normuotas fluorescencijos spektras, σ_A – sugerties skerspjūvis, $J(\lambda)$ – spektrinis sanklotos integralas. Tuomet eksitonų difuzijos nuotolis išreiškiamas taip:^{30,31}

$$L_D^2 = AZ\tau d^2 k_F, \quad (8)$$

kur A – molekulių išsidėstymo konstanta, Z – dimensiškumo konstanta.

2.3 Šterno Folmerio gesinimas

Pagal Šterno Folmerio fluorescencijos gesinimo teoriją^{19,32} fluorescencijos gesinimas analizuojamas į sistemą įvedant tam tikrą kiekį fluorescencijos gesiklių. Gesinimo kinetikos aprašomos Šterno Folmerio lygtimi:

$$\frac{I_0}{I_q} = 1 + K_{SV}[Q_c], \quad (9)$$

kur I_0 yra liuminescencijos intensyvumas be gesiklių, I_q – liuminescencijos intensyvumas su gesikliais, K_{SV} – Šterno Folmerio konstanta, $[Q_c]$ – gesiklių koncentracija. Daugeliu atveju liuminescencijos intensyvumas gali būti pakeistas liuminescencijos kvantiniu našumu arba liuminescencijos gyvavimo trukme. Esant tik dalinai pasiekiamoms gesinamoms molekulėms įvedama f_a – konstanta, parodanti jų dalį.¹⁹ Tuomet Šterno Folmerio lygtis modifikuojama taip:

$$\frac{I_0 - I_q}{I_0} = \frac{\tau - \tau_q}{\tau} = f_a - \frac{f_a}{1 + K_{SV}[Q_c]} \quad (10)$$

Šterno Folmerio konstanta išreiškiama kaip gesinimo spartos (k_q) ir eksitonų gyvavimo trukmės sandauga:

$$K_{SV} = k_q \tau, \quad (11)$$

o gesinimo sparta lygi dūžių dažnio (F) ir gesinimo tikimybės (P) įvykus dūžiui sandaugai:

$$k_q = PF. \quad (12)$$

Dūžių dažnis yra tiesiogiai proporcingas difuzijos koeficientui D :

$$F = 4\pi r D N_A, \quad (13)$$

kur r yra reakcijos spindulys, N_A – Avogadro skaičius.

Šterno Folmerio gesinimo teorija gali būti pritaikyta tiek singuletinių, tiek tripletinių eksitonų difuzijos nuotoliui skaičiuoti,^{19,26} tačiau tripletiniai eksitonai pasižymi silpna fosforescencija. Tokiu atveju, kai molekulėse efektyviai vyksta TTA procesas, TTA-UC liuminescencija gali būti panaudota Šterno Folmerio analizėje.

Kadangi TTA-UC yra bimolekulinis procesas, tai TTA-UC signalas yra proporcingas tripletinių eksitonų koncentracijos ($[T]_t$) kvadratui:³³

$$\frac{d\sqrt{I_{UC}(t)}}{dt} \propto \frac{d[T]_t}{dt} = -k[T]_t - \gamma[T]_t^2. \quad (14)$$

Čia k yra pirmo laipsnio gesimo konstanta, susijusi su spinduline ir nespinduline molekulių relaksacijomis, γ – antro laipsnio gesimo konstanta, kuri aprašo tik TTA būdu relaksuojančius eksitonus. Taigi matuojant TTA-UC signalą vėlesniuose laikuose galima nustatyti eksitonų gyvavimo trukmę.³⁴ Tokiu atveju santykinis gesinimo parametras apskaičiuojamas taip:

$$Q = 1 - \frac{\int \sqrt{I_{UC(q)}} dt}{\int \sqrt{I_{UC}} dt}, \quad (15)$$

kur $I_{UC(q)}$ ir I_{UC} yra šviesos konversijos signalas, išmatuotas bandiniuose su ir be fluorescencijos gesiklių.

3 Eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas

3.1 TPA darinių fotofizikinės savybės ir singuletinių eksitonų difuzija

TPA dariniai yra viena plačiausiai tyrinėjamų ir praktiškai pritaikomų organinių elektroaktyvių junginių klasių.³⁵⁻³⁷ Jie sėkmingai pritaikyti organiniuose šviestukuose kaip skylių pernašos medžiagos³⁸ ar kaip matricos tripletiniams spinduoliams,³⁹ elektrofotografiniuose fotoreceptoriuose,⁸ elektrochrominiuose prietaisuose,⁴⁰ organiniuose lauko tranzistoriuose,⁴¹ taip pat tūrinės heterosandūros,⁴² dažalais sensibilizuotose⁴³ ar perovskitų pagrindu pagamintuose⁴⁴ saulės celėse.

Šiame skyriuje pateikiami trifenilamino junginiai išsiskiria tuo, kad pasižymi itin aukštu skylių dreifiniu judriu, siekiančiu iki $0.017 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Šių junginių sluoksniai gali būti formuojami iš tirpalų, be to, pasižymi paprasta vieno žingsnio sinteze iš pigių pradinių medžiagų.⁴⁵⁻⁵⁰ Būtent šios savybės daro TPA junginius patrauklius taikymams organiniuose optoelektronikos prietaisuose – daugelyje jų krūvio pernaša yra būtina sėkmingam jų veikimui. Nepaisant to, efektyviam prietaisų veikimui užtikrinti reikalinga žinoti šių junginių fundamentaliąsias fotofizikines savybes, todėl detalūs šios klasės junginių fotofizikinių savybių tyrimai yra itin svarbūs.

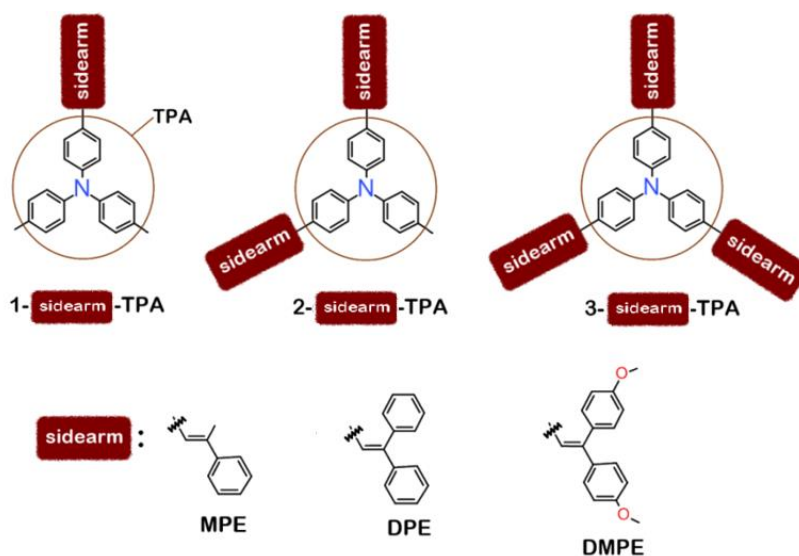
Singuletinių eksitonų difuzija yra vienas iš svarbiausių fotofizikinių parametrų ir vaidina svarbų vaidmenį optoelektronikos prietaisų veikime. Pavyzdžiui, organinėse saulės celėse eksitonų difuzija nulemia, kokia dalis sugeneruotų eksitonų pasieks donoro – akceptorius sandūrą ir galės būti suardyti į laisvuosius krūvininkus bei dalyvauti fotosrovės kūrime.^{9,18,25,51-56} Tipinis singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis amorfinėse netvarkiose organinėse medžiagose yra kone eile mažesnis nei šviesos sugerties gylis (~100 nm). Kadangi tik tiek eksitonai, kurie bus sugeneruoti difuzijos nuotolio atstumu nuo heterosandūros, galės dalyvauti kuriant fotosrovę, trumpą difuzijos nuotolį turinčios medžiagos efektyviai mažina saulės celių efektyvumą.⁵² Nepaisant to, kad ši problema dalinai buvo išspręsta pritaikant tūrinės heterosandūros koncepciją,^{9,25,51,57} saulės celėse, sudarytose iš P3HT:fulereno medžiagų, krūvininkų

generacija vis tik išliko stipriai priklausoma nuo singuletinių eksitonų difuzijos nuotolio.^{58,59}

Galimybė valdyti eksitonų difuzijos nuotolį taip pat pritaikyta kuriant organinius šviestukus.^{60,61} Pavyzdžiui, derinant singuletinių ir tripletinių eksitonų difuzijos nuotolius galima valdyti baltos šviesos generaciją organiniuose šviestukuose, sudarytuose iš mėlynojo fluorescencinio bei žaliojo ir raudonojo fosforescencinių spinduolių.⁶¹ Taip pat buvo pademonstruota, kad eksitonų difuzijos nuotolis, kaip ir krūvininkų judrio atveju, pailgėja didėjant medžiagos kristališkumui.⁶⁰

Šiame skyriuje bus pristatytos TPA darinių serijos fotofizikinės savybės, ypatingai pabrėžiant singuletinių eksitonų difuziją.

3.1.1 Feniletetil pakaitais modifikuotų TPA darinių fotofizikinės savybės

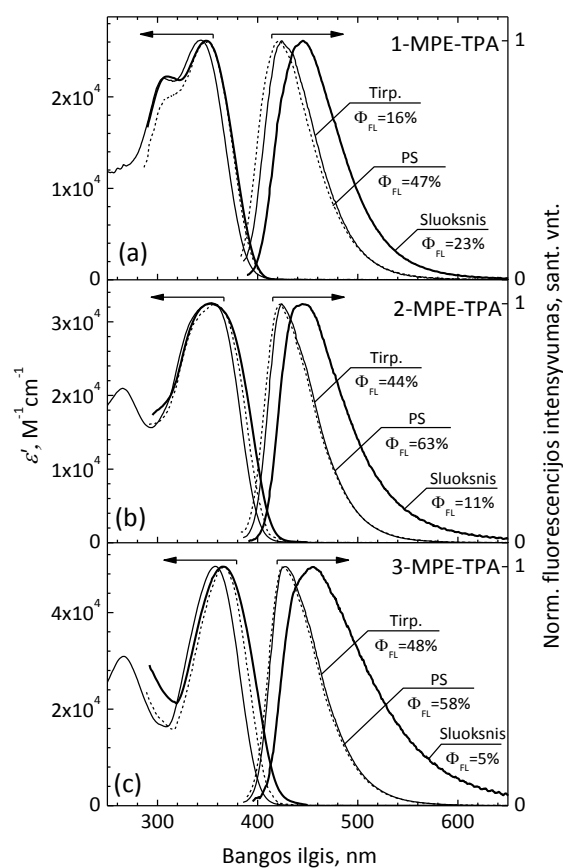


1 pav. Devynių TPA darinių su skirtingomis šoninėmis grupėmis (MPE, DPE ar DMPE) ir jų skaičiumi (1, 2 arba 3) cheminės struktūros.

Propelerio tipo TPA molekulės struktūra su stipriai išsuktais fenilo žiedais ties C-N jungtinis kuria molekulės virpesines būsenas, kurios stipriai sąlygoja $n\pi$ konjugaciją ir tuo pačiu spektroskopines TPA darinių savybes.^{62,63} Kita vertus, neplanari TPA geometrija iš anksto lemia sudėtingą molekulių pakavimąsi kietojoje fazėje ir netrivialias TPA darinių optines savybes.

Norint nustatyti TPA darinių, turinčių skirtingą šoninių grupių skaičių (nuo 1 iki 3) ir jų tipą (MPE, DPE ar DMPE) (1 pav.), vidines ir tarpmolekulines sąveikas, minėtieji junginiai buvo tiriami skirtingose aplinkose (tirpaluose, polimero matricoje ir grynuosiuose sluoksniuose). Išmatuoti junginių su MPE šoninėmis grupėmis sugerties ir fluorescencijos spektrai pavaizduoti 2 paveiksle.

Detalūs optinių savybių parametrai pateikti 1-oje lentelėje. Prijungus nors vieną šoninę pakaitą, žemiausios energijos sugerties juostos maksimumas žymiai pasistumia į raudonąją pusę ir yra ties 350 nm lyginant su atskirų trifenilamino ar stilbeno fragmentų sugertimi, kurių sugerties juostos yra ties ~300 nm.^{63,64} Šis sugerties juostos raudonasis poslinkis pabrėžia per TPA kamieną ir šonines grupes išplitusią elektronų delokalizaciją (ištęstą konjugaciją), kuri



2 pav. Skirtingą MPE šoninių grupių skaičių turinčių TPA darinių (a) 1-MPE-TPA, (b) 2-MPE-TPA ir (c) 3-MPE-TPA sugerties ir fluorescencijos spektrai išmatuoti 10^{-5} M tolueno tirpaluose (plonos linijos), PS matricoje ties 0,1 % koncentracija (brūkšniuotos linijos) ir grynuose sluoksniuose (storos linijos). Sugerties intensyvumas PS matricoje ir grynuose sluoksniuose yra sunormuotas į išmatuotą tirpaluose.

1 Lentelė. Optiniai TPA darinių parametrai.

Jung.	Tirpalas				0,1% PS sluoksnis				Grynasis sluoksnis			
	$\lambda_{abs}^{max[a]}$ $\epsilon^{[b]}$ nm ($M^{-1} cm^{-1}$)	$\lambda_{FL}^{max[c]}$ nm	Φ_{FL} %	$\tau^{[d]}$ ns	λ_{abs}^{max} nm	λ_{FL}^{max} nm	Φ_{FL} %	$\tau^{[d]}$ ns	λ_{abs}^{max} nm	λ_{FL}^{max} nm	Φ_{FL} %	$\tau^{[d]}$ ns
1-MPE-TPA ($2,62 \times 10^4$)	348	424	16	0,61 [91%] 4,55 [9%]	349	422	47	1,66 [87%] 4,05 [13%]	349	446	23	0,30 [24%] 1,06 [61%] 4,08 [15%]
2-MPE-TPA ($3,26 \times 10^4$)	358	424	44	1,25	357	422	63	1,06 [34%] 1,80 [66%]	353	445	11	0,15 [55%] 0,52 [39%] 2,03 [6%]
3-MPE-TPA ($4,96 \times 10^4$)	364	428	48	0,74 [22%] 1,42 [78%]	367	424	58	1,89 [98%] 10,2 [2%]	366	455	5	0,10 [62%] 0,56 [30%] 2,05 [8%]
1-DPE-TPA ($4,25 \times 10^4$)	374	476	1	0,01 [74%] 1,69 [5%] 5,05 [21%]	380	453	45	0,55 [3%] 1,92 [60%] 2,87 [37%]	377	478	11	0,20 [56%] 0,67 [41%] 2,72 [3%]
2-DPE-TPA ($4,45 \times 10^4$)	393	469	5	0,02 [68%] 0,21 [23%] 2,10 [9%]	394	457	53	0,23 [3%] 1,49 [30%] 2,29 [67%]	396	480	8	0,08 [85%] 0,35 [13%] 2,68 [2%]
3-DPE-TPA ($6,97 \times 10^4$)	396	474	10	0,27 [81%] 2,34 [19%]	401	461	54	1,33 [24%] 2,28 [76%]	395	481	4	0,07 [84%] 0,40 [13%] 3,00 [3%]
1-DMPE-TPA ($4,02 \times 10^4$)	371	477	5	0,17 [93%] 4,73 [7%]	377	451	62	0,52 [2%] 1,97 [68%] 3,03 [30%]	374	479	18	0,19 [49%] 0,80 [45%] 3,40 [6%]
2-DMPE-TPA ($3,97 \times 10^4$)	384	464	12	0,03 [21%] 0,47 [72%] 2,63 [7%]	382	451	62	0,80 [6%] 1,97 [87%] 3,39 [7%]	384	479	12	0,12 [70%] 0,49 [26%] 2,84 [4%]
3-DMPE-TPA ($5,77 \times 10^4$)	382	462	13	0,08 [14%] 0,51 [79%] 2,19 [7%]	383	451	55	0,19 [3%] 1,68 [65%] 2,63 [32%]	382	480	6	0,10 [75%] 0,46 [21%] 2,82 [4%]

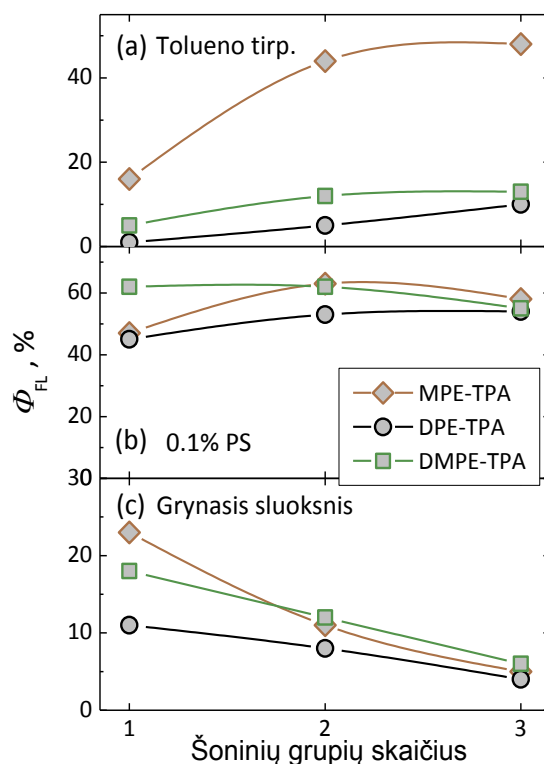
[a] Sugerties juostos maksimumas išmatuotas 10^{-4} M THF tirpale.

[b] Sugerties intensyvumas ties λ_{abs}^{max} .

[c] Fluorescencijos juostos maksimumas išmatuotas 10^{-5} M tolueno tirpale.

[d] Fluorescencijos gyavimo trukmė išmatuota ties λ_{FL}^{max} . Skliausteliuose pateikiamas dalinis indėlis į bendrą fluorescencijos intensyvumą.

tampa vis ryškesnė prijungiant didesnę feniletėnil šoninių grupių skaičių. Šoninių grupių skaičiaus didinimas padidina junginių 2-MPE-TPA ir 3-MPE-TPA sugerties intensyvumą atitinkamai 1,2 ir 1,9 karto lyginant jį su junginiu 1-MPE-TPA. Kadangi dvigubai ar trigubai išaugęs sugerties intensyvumas prijungiant atitinkamai antrąją ir trečiąją šonines grupes yra galimas tik esant tarpusavyje nekonjuguotiems chromoforams, pastebimai mažesnis sugerties intensyvumo padidėjimas rodo, kad konjugacija pagrindinėje būsenoje tarp erdviškai išsuktų stilbeno tipo molekulės dalių vis tik yra išlaikoma. Taip pat pastebėtina, kad TPA junginių 1-MPE-TPA – 3-MPE-TPA sugerties spektrai skirtingose molekules supančiose aplinkose yra labai panašūs. Tai rodo amorfinę šių junginių prigimtį, o maži spektriniai poslinkiai, tikėtina, yra atsiradę dėl skirtingo supančios aplinkos poliškumo.



3 pav. TPA darinių fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo šoninių grupių skaičiaus (a) 10^{-5} M tolueno tirpaluose, (b) PS matricijoje ties 0,1 % koncentracija ir (c) grynuosiuose sluoksniuose.

Priešingai sugerties spektrų dinamikai, MPE-TPA darinių fluorescencijos juostos maksimumas nepriklauso nuo prijungtų šoninių grupių skaičiaus ir yra ties ~ 426 nm. Tokia fluorescencijos spektro nejautra šoninių grupių skaičiui leidžia teigti, kad po sužadavimo eksitonai lokalizuojasi ties viena iš šoninių grupių.

Nors fluorescencijos spektrai tik nežymiai skiriasi tarpusavyje, fluorescencijos kvantinis našumas pastebimai išauga didinant šoninių grupių skaičių nuo 16% (junginys 1-MPE-TPA) iki 48% (junginys 3-MPE-TPA). Akivaizdu, kad Φ_{FL} padidėja šoninėms grupėms apsunkinant kamieninių TPA žiedų sukimąsi ir virpėjimą, kas žymiai sumažina virpėjimų sąlygotą nespindulinio sužadavimo relaksacijos kanalo įtaką (3a pav.). Tokį relaksacijos mechanizmą papildomai pagrindžia aukštas fluorescencijos kvantinis našumas, išmatuotas mažos koncentracijos PS sluoksniuose, kuriuose vidiniai molekulinės virpesiai yra beveik visiškai užspaudžiami nepriklausomai nuo prijungtų šoninių grupių skaičiaus (3b pav.).

Priešingai nei tirpale, šoninių grupių skaičiaus didinimas gryname sluoksnyje mažina fluorescencijos kvantinį našumą (3c pav.). Φ_{FL} monotoniškai mažėja nuo 23% (junginys 1-MPE-TPA) iki 5% prijungus tris šonines grupes. Paprastai molekulės šakotumo didinimas kietame būvyje neleidžia molekulėms glaudžiai pakuotis ir tokiu būdu sumažinama sužadavimo migracija ar eksimerų formavimasis, dėl ko stebimas fluorescencijos kvantinio našumo išaugimas gryname sluoksnyje. Šiuo atveju feniletetil šoninės grupės sąlygoja efektyvesnę elektronų banginių funkcijų persiklojimą, kuris padidina sužadavimo migraciją iki nespindulinių deaktivacijos centrų. Analogiškos optinių parametrų kitimo tendencijos didinant šoninių grupių skaičių buvo stebėtos ir TPA dariniams 1-DPE-TPA – 3-DPE-TPA, 1-DMPE-TPA – 3-DMPE-TPA bei junginiams 1-MPE-dmTPA, 2-MPE-mTPA, 1-DPE-dmTPA ir 2-DPE-mTPA, kurių pagrindiniai rezultatai surašyti 2 lentelėje.

2 Lentelė. TPA darinių su metoksi grupėmis optiniai parametrai

Comp.	10 ⁻⁵ M Tolueno tirp.				0,1 % PS sluoksniis				Grynasis sluoksniis			
	λ_{abs}^{max} ^[a] nm, (M ⁻¹ × cm ⁻¹)	λ_{FL}^{max} ^[b] nm	Φ_{FL} %	τ ^[c] ns, [%]	λ_{abs}^{max} ^[a] nm	λ_{FL}^{max} ^[b] nm	Φ_{FL} %	τ ^[c] ns	λ_{abs}^{max} ^[a] nm	λ_{FL}^{max} ^[b] nm	Φ_{FL} %	τ ^[c] ns
mTPA	299 (22300)	373	3	1,54 [84]	301	369	6	0,05 [8]	303	373	3	0,03 [23]
				3,75 [16]				1,89 [41]				1,52 [60]
dmTPA	300 (26800)	387	3	1,54 [73]	300	386	7	0,01 [29]	302	393	3	1,07 [20]
				4,23 [27]				1,82 [24]				2,66 [43]
1-MPE-dmTPA	347 (22890)	448	41	2,00	349	436	48	1,97 [87]	351	466	15	1,39 [51]
								5,35 [13]				6,15 [13]
2-MPE-mTPA	364 (29625)	435	48	1,50	368	429	54	1,55 [89]	366	452	6	0,13 [58]
								2,58 [11]				4,88 [9]
1-DPE-dmTPA	376 (27930)	489	1	0,03 [48]	378	464	57	1,47 [28]	377	499	14	0,27 [42]
				0,13 [46]				2,94 [72]				1,16 [50]
2-DPE-mTPA	397 (37575)	477	6	0,02 [12]	402	462	58	2,02 [81]	399	487	7	0,18 [66]
				0,22 [82]				2,66 [19]				0,97 [26]
				2,89 [6]								6,02 [8]

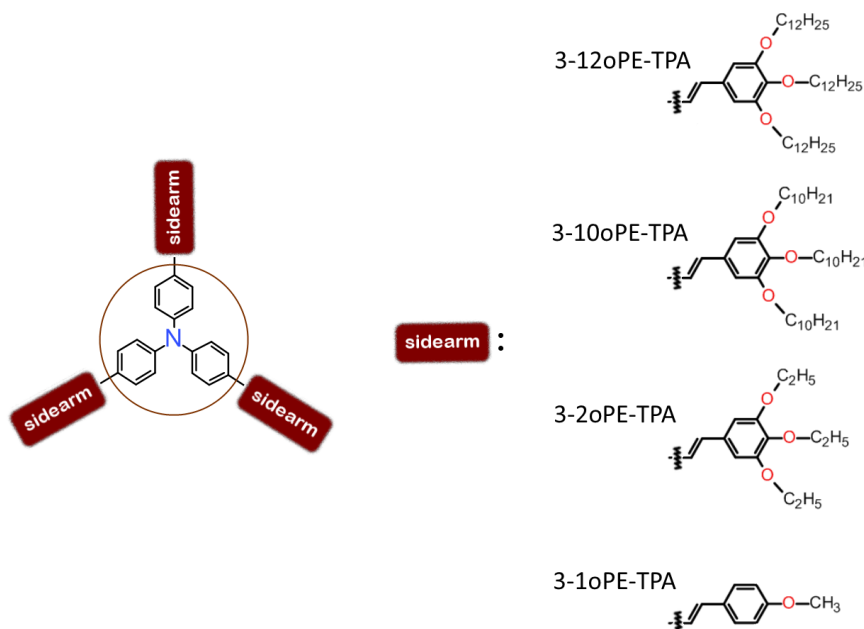
[a] Sugerties juostos maksimumas.

[b] Fluorescencijos juostos maksimumas; junginiams mTPA ir dmTPA naudotas 305 nm žadinimas; kitiems - 365 nm.

[c] Fluorescencijos gyvavimo trukmė išmatuota ties λ_{FL}^{max} . Skliausteliuose pateikiamas dalinis indėlis į bendrą fluorescencijos intensyvumą.

3.1.2 TPA dendrimerų fotofizikinės savybės

Prieš tai buvusiame skirsnyje buvo pademonstruota, kaip feniletetil šoninių grupių skaičius keičia junginių fotofizikines savybes tirpaluose ir grynuosiuose junginių sluoksniuose. Tačiau prijungiant šonines grupes, kurios keičia junginių konjugaciją, negalima vienareikšmiškai nustatyti tarpmolekulinio atstumo daromos įtakos jų fotofizikinėms savybėms. Siekiant įvertinti šį faktorių, buvo pasirinkta TPA darinių serija, turinti vienodą feniletetil pakaitais modifikuotą TPA kamieną ir skirtingą alkoksi grandinėlių ilgi ir jų skaičių (4 pav.). Alkoksi grandinėlių nekeičia junginių elektroninio pasiskirstymo, todėl išmatuotos savybės praskiestuose tolueno tirpaluose praktiškai nesiskyrė tarpusavyje (3 Lentelė).



4 pav. TPA dendrimerų, turinčių prie feniletetil šoninių grupių prijungtas skirtingo ilgio alkoksi grandinėles (3-12oPE-TPA su dodeciloksi grandinėlemis, 3-10oPE-TPA su deciloksi grandinėlemis, 3-2oPE-TPA su etoksi grandinėlėmis ir 3-1oPE-TPA su viena metoksi grupe, prijungta *para* padėtyje) cheminės struktūros

Išmatuota junginių sugerties juosta toluene yra ties 393 nm, fluorescencijos juosta turi maksimumą ties ~455 nm, o fluorescencijos kvantinis našumas siekia 52%. Visai kitokios tendencijos stebėtos junginių grynuosiuose sluoksniuose. Trumpėjant alkoksi grandinėlių ilgiui stebėtas sugerties juostos poslinkis į raudonąją pusę, tikėtina, dėl atsirandančios tarpmolekulinės sąveikos,

kuri tokia stipri pavienes metoksi grupės turinčiam junginiui 3-1oPE-TPA, kad sluoksnyje junginiai pradeda dimerizuotis. Trumpinant alkoksi grandinėlių ilgį didėja tarpmolekulinė sąveika, dėl kurios fluorescencijos kvantinis našumas sumažėja nuo 33% iki 4%.

3 Lentelė. TPA darinių 3-12oPE-TPA, 3-10oPE-TPA, 3-2oPE-TPA ir 3-1oPE-TPA pagrindiniai fotofizikinių savybių parametrai.

	10 ⁻⁵ M THF tirpalas						Grynasis sluoksnis					
	λ_{abs}^{max} [a]	λ_{FL}^{max} [b]	Φ_{FL} [c]	τ [d]	f_i [e]	$\langle \tau \rangle$ [f]	λ_{abs}^{max} [a]	λ_{FL}^{max} [b]	Φ_{FL} [c]	τ [d]	f_i [e]	$\langle \tau \rangle$ [f]
	nm	nm	%	ns	%	ns	nm	nm	%	ns	%	ns
3-12oPE-TPA	311						319			0.25	25	
	392	456	52	1.9	100	1.90	391	453	33	1.01	51	1.12
										2.27	24	
3-10oPE-TPA	311						316			0.20	36	
	392	456	50	0.54	4	1.73	394	456	20	0.79	48	0.84
				1.78	96					2.45	16	
3-2oPE-TPA	311									0.20	50	
	393	457	49	1.79	100	1.79	398	477	8	1.12	17	4.46
										12.6	33	
3-1oPE-TPA	302									0.02	74	
	393	453	49	0.55	6	1.67	396	555	4	1.05	14	0.63
				1.74	94					3.93	12	

[a] Sugerties juostos maksimumas.

[b] Fluorescencijos juostos maksimumas.

[c] Fluorescencijos kvantinis našumas.

[d] Fluorescencijos gyvavimo trukmė, išmatuota ties λ_{FL}^{max} .

[e] Dalinis indėlis į bendrą fluorescencijos intensyvumą.

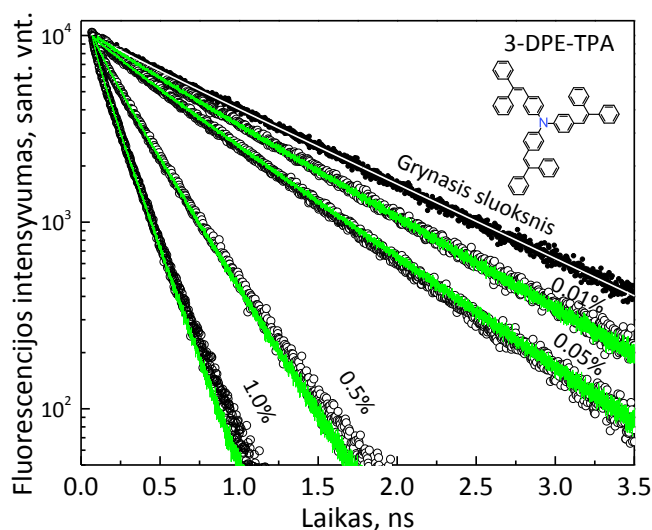
[f] Vidutinė fluorescencijos gyvavimo trukmė, apskaičiuota pagal $\langle \tau \rangle = \sum \tau_i \cdot f_i$.

Šis Φ_{FL} sumažėjimas yra nulemtas sustiprėjusios tarpmolekulinės sąveikos, be to, suponuoja eksitonų gesinimą dėl palengvintos eksitonų migracijos iki nespindulinių gesinimo centrų.^{65,66}

3.1.3 Singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis TPA dariniuose

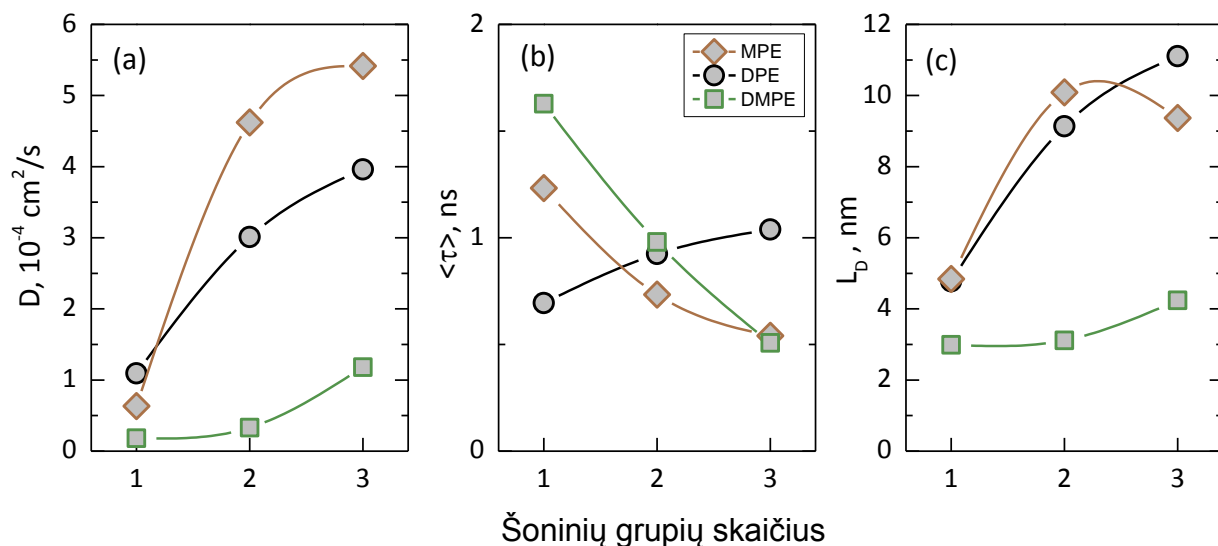
Eksitonų difuzijos nuotolis TPA dariniuose (1 pav.) buvo nustatytas remiantis fluorescencijos tūrinio gesinimo metodu atliekant Monte Karlo modeliavimą. Tam buvo pagaminti grynieji junginių sluoksniai su skirtinga fluorescencijos gesiklių koncentracija nuo 0% iki 2% masės atžvilgiu.

Eksperimentiškai išmatuotos ir Monte Karlo metodu sumodeliuotos fluorescencijos kinetikos yra pavaizduotos 5 paveiksle. Monte Karlo modeliavimai

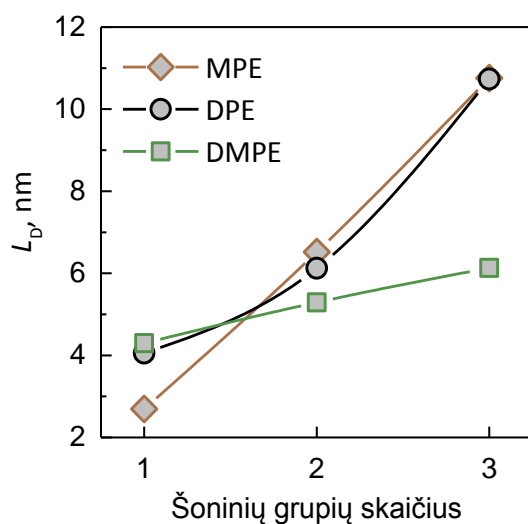


5 pav. Grynujų 3-DPE-TPA junginių sluoksnių fluorescencijos kinetikos esant skirtingai PCBM gesiklių koncentracijai. Taškai – eksperimentų rezultatai, žalios linijos – Monte Karlo modeliavimas, balta linija – eksponentinė aproksimacija.

pastebimai gerai atitinka eksperimentiškai išmatuotas fluorescencijos kinetikas. Iš gautų eksperimentinių rezultatų Monte Karlo būdu apskaičiuotas visų devynių TPA junginių eksitonų difuzijos koeficientas yra pavaizduotas 6a paveiksle. Akivaizdu, kad didėjant šoninių grupių skaičiui difuzijos koeficientas išauga atitinkamai daugiau kaip 8-is, 3-is ir 6-is kartus nuo $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ iki $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Toks difuzijos koeficiento augimas atrodytų kiek neįprastas laikant, kad esminį vaidmenį atlieka TPA fragmentas, nes didinant šoninių grupių skaičių didėja vidutinis atstumas tarp trifenilamino junginių kamienų ir tuo pačiu mažėja tarpmolekulinė sąveika tarp molekulių. Sumažėjusi sąveika paprastai lemia mažesnę difuzijos koeficientą.²⁹ Tačiau šiuo atveju aiškiai matyti, kad šoninės grupės lemia efektyvesnę eksitonų difuziją. 6b paveiksle yra pateikta eksperimentiškai nustatyta vidutinė eksitonų gyvavimo trukmė, kuri kinta skirtingai prijungiant papildomas šonines grupes. Apskaičiuotas eksitonų difuzijos nuotolis šiuose TPA dariniuose kinta nuo $(3,0 \pm 0,2) \text{ nm}$ iki $(11,1 \pm 0,9) \text{ nm}$ (6c pav.). Tokios difuzijos nuotolio vertės yra palyginamos su kitų populiarių mažamolekulinių junginių difuzijos nuotoliais ar netgi didesnės.^{31,52,56} Modeliavimo metu laikyta, kad medžiagos tankis visiems junginiams yra vienodas ir lygus $1,15 \text{ g/cm}^3$.⁶⁷ Paskaičiuota, kad $\pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ tankio pokytis lemia nuo 0,2 nm iki 0,8 nm difuzijos ilgio paklaidą, kuri yra kelis kartus



6 pav. Eksitonų difuzijos koeficiento (a), vidutinės gyvavimo trukmės (b) ir eksitonų difuzijos nuotolio (c) priklausomybė nuo šoninių grupių skaičiaus.

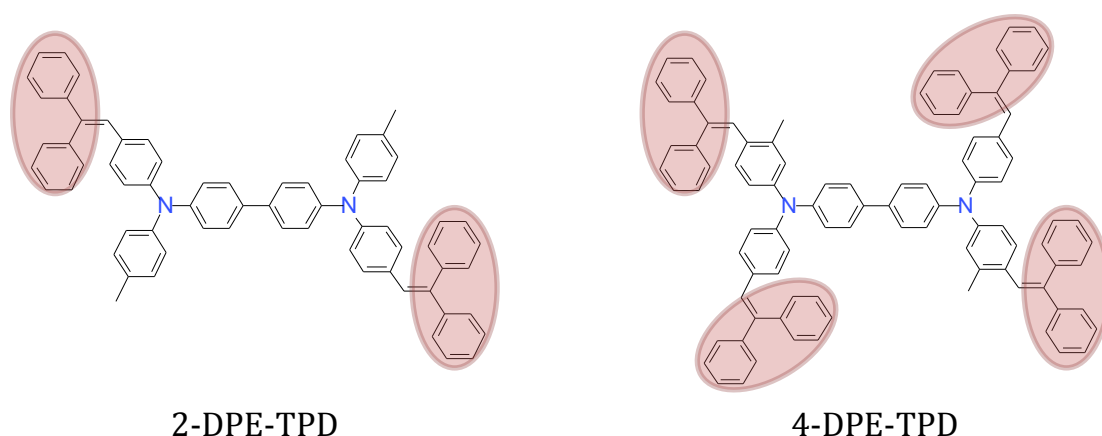


7 pav. Eksitonų difuzijos nuotolio, apskaičiuoto pagal Fiorsterio energijos pernašos teoriją, priklausomybė nuo šoninių grupių skaičiaus, TPA darinių sluoksniuose. Linijos parodo kitimo tendenciją.

mažesnė nei difuzijos nuotolio išaugimas. Taip pat papildomai buvo atlikti eksitonų difuzijos nuotolio skaičiavimai remiantis Fiorsterio rezonansinės energijos pernašos teorija.²⁹ Tuo tikslu buvo išmatuoti junginių grynujų sluoksnių fluorescencijos bei sugerties spektrai, fluorescencijos kvantinis našumas, gyvavimo trukmės, įvertintas tarpmolekulinis atstumas, lūžio rodiklis ir dipolių orientavimosi faktorius. Apskaičiuotas eksitonų difuzijos nuotolis, kuris išauga

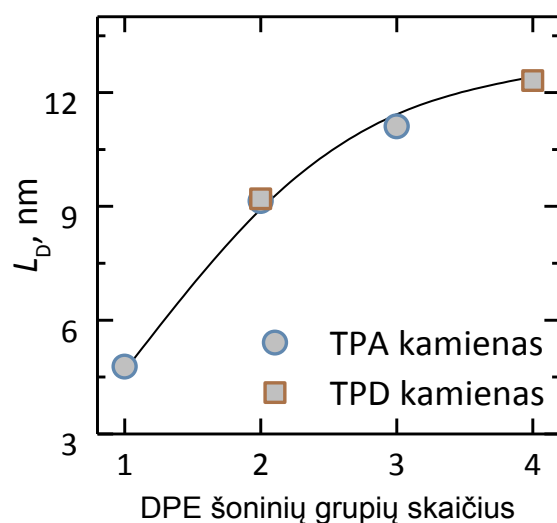
didinant šoninių grupių skaičių nepriklausomai nuo jų tipo, o absoliutinėmis vertėmis gerai dera su Monte Karlo būdu apskaičiuotomis L_D vertėmis (6c pav.), pateiktas 7 paveiksle. Buvo nustatyta, kad šis L_D išaugimas yra nulemtas padidėjusio sanklotos integralo, išaugusio sugerties intensyvumo, sumažėjusio Stokso poslinkio ir sumažėjusio tarpmolekulinio atstumo tarp šoninių grupių didinant jų skaičių junginių sluoksniuose.

3.1.4 Singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis TPA dimeruose



8 pav. TPA dimerų, turinčių dvi arba keturias DPE šonines grupes, cheminės struktūros.

Trifenilaminas, pasižymintis C_3 ašine simetrija, leidžia prie savo kamieno cheminės inžinerijos būdais prijungti tik iki trijų šoninių feniletetil grupių, todėl

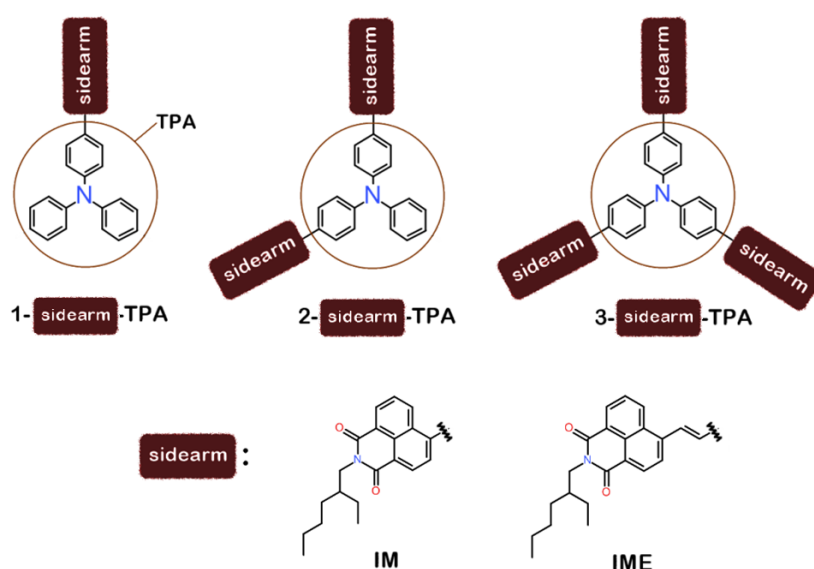


9 pav. Eksitonų difuzijos nuotolio priklausomybė nuo šoninių DPE grupių TPA ir TPD junginiuose.

siekiant praplėsti prijungiamų šoninių grupių skaičių buvo pasirinktas plačiai optoelektronikos prietaisuose taikomas trifenilamino dimeras,^{36,37} prie kurio galima prijungti iki keturių šoninių grupių (8 pav). Nustatytas eksitonų difuzijos koeficientas junginiams 2-DPE-TPD ir 4-DPE-TPD yra atitinkamai $3,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ir $5,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Jiems kaip ir TPA dariniams, aptartiems ankstesniame skirsnyje, būdingas daugiaeksponentinis gesimas su vidutine trukme apie 0,91 ns. Šios vertės leido apskaičiuoti eksitonų difuzijos nuotolį, kuris padidėja nuo $9,2 \pm 0,8 \text{ nm}$ esant dviem DPE šoninėms grupėms iki $12,3 \pm 0,9 \text{ nm}$ prijungus keturias DPE grupes (9 pav.).

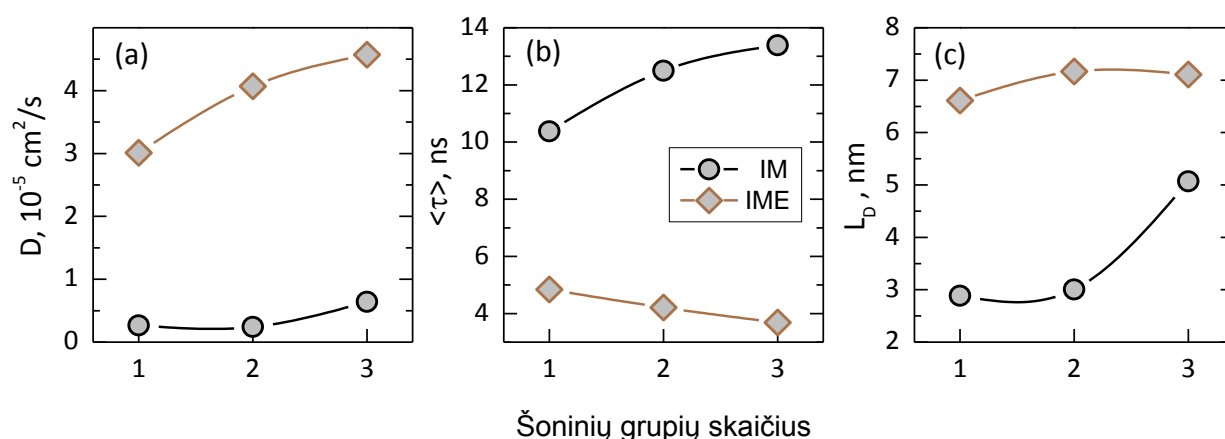
3.1.5 Singuletinių eksitonų difuzija 1,8-naftalimido šoninėmis grupėmis modifikuotuose TPA dariniuose

Singuletinių eksitonų difuzija buvo nustatyta ir junginiuose, turinčiuose naftalimino šonines grupes, siekiant išsiaiškinti eksitonų difuzijos nuotolio išaugimo priežastis. Siekiama nustatyti, šis išaugimas kyla dėl prijungiamų feniletetil grupių ar vis tik dėl trifenilamino kamieno, nepriklausomai nuo prijungiamų šoninių grupių. Tiriamų junginių cheminės struktūros, kurios



10 pav. Cheminės struktūros TPA junginių turinčių skirtingą naftalimido šoninių grupių skaičių (1, 2 arba 3) ir jų tipą IM - *N*-(2-ethylhexyl)-1,8-naphthalimide ir IME - *N*-(2-ethylhexyl)-1,8-naphthalimid-4-yl)-ethenyl.

tarpusavyje skiriasi tuo, kad IME-TPA junginiuose naftalimido šoninės grupės prie TPA kamieno yra prijungtos per papildomą etenil jungtį lyginant su IM-TPA serijos junginiais, yra pavaizduotos 10 paveiksle. Prieš tai atliktuose šių IM-TPA ir IME-TPA junginių fotofizikinių savybių studijose buvo nustatyta, kad IM šonines grupes turintys junginiai pasižymi stipresniu krūvio pernašos pobūdžiu lyginant su IME-TPA junginiais.^{49,50} Tai patvirtina daugelis eksperimentinių ir teorinio modeliavimo faktų – tokių, kaip beveik tris kartus ilgesnė junginių IM-TPA (~12 ns)



11 pav. Eksitonų difuzijos koeficiento (a), vidutinės gyvenimo trukmės (b) ir eksitonų difuzijos nuotolio (c) priklausomybė nuo šoninių IM ir IME grupių skaičiaus TPA dariniuose.

fluorescencijos gyvavimo trukmė lyginant su IME-TPA (~4 ns) (11b pav.), didesnis kampas tarp naftalimido ir TPA plokštumų IM-TPA junginiuose, kuris junginiams IM-TPA ir IME-TPA nustatytas atitinkamai ~53° ir ~29°.^{49,50} Taip pat apskaičiuotas oscilatoriaus stipris yra mažesnis IM-TPA junginiams ir varijuoja nuo 0,15 iki 0,30, tuo tarpu IME-TPA jis kinta nuo 0,60 iki 1,10. Oscilatoriaus stipris gerai dera su sugerties intensyvumu, kuris IM-TPA junginiams yra $1,4 \times 10^4 - 3,2 \times 10^4 \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ir beveik 2 kartus mažesnis lyginant su IME-TPA junginiais ($3,5 \times 10^4 - 7,1 \times 10^4 \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$).^{49,50}

Apskaičiuotas eksitonų difuzijos koeficientas, pateiktas 11a paveiksle, rodo tendenciją didėti prijungiant didesnę naftalimido šoninių grupių skaičių, tačiau IM-TPA junginiams jis nustatytas bene 10 kartų mažesnis dėl, tikėtina, stipresnio krūvio pernašos efekto šiuose junginiuose. Taip pat sulig didesnių šoninių grupių

skaičiumi išauga ir apskaičiuotas eksitonų difuzijos nuotolis, tačiau dėl donorinės – akceptorinės šių junginių sandaros eksitonų difuzijos nuotolis neviršija $7,1 \pm 0,8$ nm (11c pav.)

3.1.6 Skyriaus apibendrinimas

Fotofizikinių savybių matavimai atskleidė tai, kad prijungiant 2-metil-2-feniletetil, 2,2-difeniletetil ir 2,2-di(4-metoksifenil)etenil šonines grupes prie trifenilamino kamieno yra stipriai apribojami jo vidiniai virpesiai, o dėl to padidėja (iki 10 kartų) fluorescencijos kvantinis našumas praskiestuose tirpaluose. Praktiškai visiškai virpesių apribojimas, pasiektas įterpiant tiriamas medžiagas į kietą polimerinę matricą esant mažai jos koncentracijai, leido pasiekti 47 – 63% fluorescencijos kvantinį našumą ir ~ 2 ns fluorescencijos gyvavimo trukmę, kurie praktiškai nepriklauso nuo prijungtų šoninių grupių tipo ir jų skaičiaus (1->3).

Buvo pademonstruota, kad TPA darinių sugerties ir fluorescencijos juostų spektriniai poslinkiai gali būti paaiškinti eksitonų lokalizacija ties viena iš šoninių grupių.

Nepaisant to, kad grynuose junginių sluoksniuose vidiniai molekulių virpesiai yra taip pat stipriai apriboti, suformuotas tankus šoninių grupių tinklas palengvina eksitonų migraciją ir migracijos nulemtą fluorescencijos gesinimą nespinduliniais centrais. Savo ruožtu, pagerėjusi eksitonų difuzija iki 5 kartų sumažina fluorescencijos kvantinį našumą ir paspartina fluorescencijos gesimą grynuose junginių sluoksniuose.

Feniletetil šoninėmis grupėmis modifikuoti TPA junginiai, turintys lanksčias alkoxi grandinėles, demonstravo praktiškai identiškas fotofizikines savybes praskiestuose tirpaluose, tuo tarpu grynuosiuose junginių sluoksniuose jos stipriai priklausė nuo alkoxi grandinelių ilgio. Šių grandinelių trumpinimas nulėmė tarpmolekulinių sąveikų stiprėjimą, kuris buvo aiškiai matomas iš raudonuoju poslinkiu pasižymėjusios fluorescencijos. Be to, alkoxi grandinelių trumpinimas sumažino fluorescencijos kvantinį našumą maždaug 8 kartus, kaip tikėtina, dėl pasireiškusių eksitonų migracijos iki nespindulinių deaktivacijos kanalų.

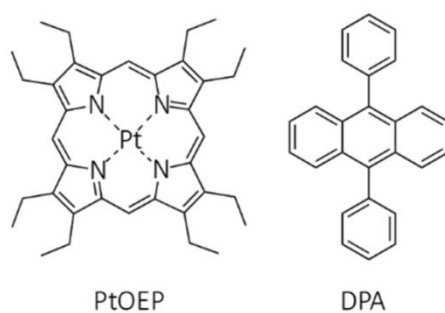
Singuletinių eksitonų difuzijos nuotolio nustatymas buvo paremtas fluorescencijos tūrinio gesinimo fluorescencijos gesikliais grynuose TPA junginių sluoksniuose (koncentracija nuo 0 iki 1 %) eksperimentais kartu atliekant Monte Karlo modeliavimą. Šoninių grupių skaičiaus didinimas nuo vienos iki trijų, nepriklausomai nuo jų tipo, sąlygoja bene triskart išaugusį eksitonų difuzijos nuotolį. Didžiausias eksitonų difuzijos koeficientas $D = 5.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ir difuzijos nuotolis $L_D = 11 \text{ nm}$ buvo nustatytas tris MPE ir DPE šonines grupes turintiems TPA junginiams. TPA dimerai, kurie turi dvi arba keturias DPE šonines grupes, parodė, kad šoninių grupių skaičiaus padidėjimas iki keturių leidžia pasiekti eksitonų difuzijos nuotolį iki 12 nm. Toks eksitonų difuzijos nuotolio pailgėjimas prijungiant vis didesnę šoninių grupių skaičių pagal Fiorsterio rezonansinės energijos pernašos teoriją yra nulemtas padidėjusio sanklotos integralo, t. y. sumažėjusio Stokso poslinkio, padidėjusio ekstinkcijos koeficiento ir padidėjusio šoninių grupių skaičiaus, t. y. sumažėjusio tarpmolekulinio atstumo.

Singuletinių eksitonų difuzijos koeficientas padidėja du kartus prijungiant vis didesnę naftalimido šoninių grupių skaičių. Buvo nustatyta, kad junginiuose, kuriuose naftalimido šoninės grupės prijungtos per etenil jungtį, įvyksta silpnesnė krūvio pernaša ir dėl to gaunamas dešimt kartų didesnis difuzijos koeficientas. Didžiausias išmatuotas difuzijos koeficientas siekia $4.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, o apskaičiuotas difuzijos ilgis – 7 nm. Deja, donorinė – akceptorinė molekulinė struktūra visgi lemia nedidelę absoliutinę singuletinių eksitonų difuzijos koeficiento vertę ir todėl eksitonų difuzijos ilgis neviršija 7 nm.

3.2 Šviesos konversija sensibilizuotuose DPA/PMMA sluoksniuose

Paskatinta daugybės pritaikymo galimybių gerinant prietaisų ir procesų efektyvumą saulės energetikoje,^{68,69} fotokatalizėje,⁷⁰ šviesos generavime^{71,72} ar biovaizdavime,^{73,74} šviesos konversija, vykstanti dėl tripletinių eksitonų anihiliacijos, pastarąjį dešimtmetį susilaukė ypatingo dėmesio.^{75,76} TTA-UC prieš alternatyvias šviesos konversijos schemas pasižymi dviem pagrindiniais pranašumais: žadinimui reikalinga nekoherentinė šviesa ir žadinimui pakanka santykinai nedidelio galios tankio ($\sim 10 \text{ mW}/\text{cm}^2$), kuris pasiekiamas panaudojus

saulės spinduliuotę.¹⁴ TTA-UC vyksta dėl fotofizikinių procesų sekos organinėse medžiagose. Jiems įvykus mažesnės energijos fotonai yra konvertuojami į didesnės energijos fotonus. Ši fotofizikinių procesų seka apima šviesos sugertį ir singuletinių eksitonų vertimą tripletiniais eksitonais vidinės interkombinacinės konversijos pagalba, tripletinės energijos pernašą iš sensibilizatoriaus į spinduolį, tripletinių eksitonų difuziją bei tripletinę anihiliaciją, kuomet yra suformuojamas didesnės energijos singuletinis sužadėjimas. Tokia šviesos konversijos schema efektyvumu lenkia lantanoidų pagrindu sukurtas šviesą konvertuojančias sistemas. Lantanoidinėse sistemose konversijos procesas vyksta tame pačiame energijos lygmenyje, dėl ko sumažėja šviesos sugertis ir padidėja nespindulinių kanalų įtaka.^{13,76}



12 pav. PtOEP sensibilizatoriaus ir DPA spinduolio molekulinės struktūros.

Šviesos konversija yra pademonstruota bene visuose medžiagų fiziniuose būviuose, pradedant konjuguotų oligomerų sluoksniais,^{77,78} elastomerų matricomis,⁷⁹⁻⁸¹ geliais,^{82,83} kompozicinėmis medžiagomis,⁸⁴ nanodalelėmis⁸⁵ ar stikliškoms medžiagoms, tokiomis kaip polimeriniai sluoksniai.⁸⁶⁻⁹¹ Neabejotinai, pastarieji yra patraukliausi praktiniu šviesos konversijos pritaikymo požiūriu, nes pasižymi skaidrumu, mechaniniu stabilumu ar prietaisų gaminimo procesų paprastumu. Nors TTA-UC našumas tirpaluose siekia 26%,¹⁵ kietojoje būsenoje našumas sumažėja daugiau kaip eile. Nors pagrindiniai šviesos konversijos našumą limituojantys faktoriai dar nėra tiksliai nustatyti,¹¹¹ manoma, kad jis yra nulemtas spinduolio molekulių agregacijos, nepakankamai efektyvios tripletinių eksitonų difuzijos ir jų nespindulinės relaksacijos spinduolio molekulėse.

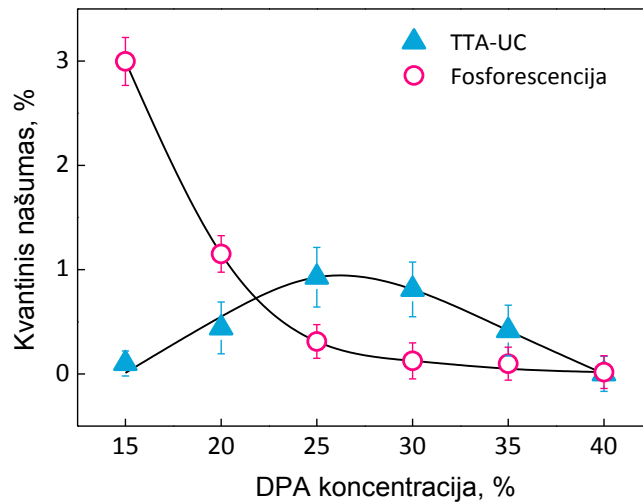
Šviesos konversijos tyrimams polimeriniuose sluoksniuose dėl pasiekiamo didelio TTA-UC našumo tirpaluose buvo pasirinkta plačiai tyrinėjama 9,10-difenilantraceno ir platinos oktaetilporfirino pora (12 pav.). Šiame poskyryje bus pristatomi detalūs fotofizikinių procesų tyrimai, analizuojantys šviesos konversijos našumą limituojančius veiksnius, bei pateikiami sprendimo būdai, kaip sumažinti jų įtaką ir padidinti TTA-UC našumą polimeriniuose PMMA sluoksniuose.

3.2.1 DPA/PtOEP/PMMA sluoksnių fotofizikinės savybės

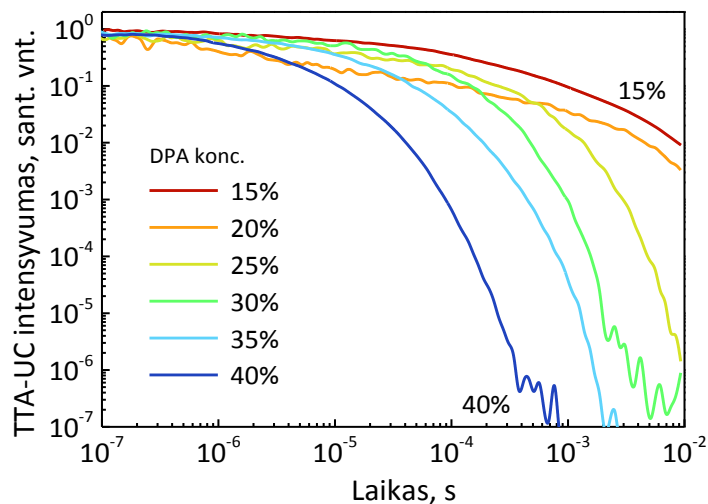
DPA sluoksnių PMMA matricoje gaminimas buvo paremtas terminio lydymo metodu, kuomet prieš tai sumaišytos medžiagos reikiamomis proporcijomis (DPA, PtOEP, PMMA, PE ar PCBM) buvo išlydomos 240°C temperatūroje, suspaudžiamos tarp dviejų stiklo padėklų ir staigiai atšaldomos ledo vonelėje. Siekiant įvertinti sluoksnių kokybę buvo pagaminti DPA/PMMA sluoksniai ir išmatuotas jų fluorescencijos našumas. Nustatytas Φ_{FL} sumažėja nuo 87% iki 57% padidinus DPA koncentraciją atitinkamai nuo 15 iki 40%. Santykinis 35% Φ_{FL} sumažėjimas pažymi, kad koncentracinis gesinimas yra nedidelis. Taip pat atlikus DPA/PtOEP/PMMA sluoksnių fosforescencijos kinetikų matavimus buvo nustatytas tripletinės energijos pernašos iš PtOEP į DPA efektyvumas. Fosforescencijos kinetikos, išmatuotos ties 647 nm, demonstravo monotonišką spartėjimą didinant DPA koncentraciją PMMA sluoksniuose, o apskaičiuotas TTET efektyvumas siekė 75% jau esant 25% DPA koncentracijai.

Kadangi tripletinių eksitonų anihiliacijos sąlygota šviesos konversija yra bimolekulinis procesas ir jo efektyvumas priklauso nuo žadinimo intensyvumo, buvo išmatuotos TTA-UC signalo priklausomybės nuo žadinimo galios tankio.^{93,94} Iš jų apskaičiuotas žadinimo slenkstis, kurį viršijus TTA procesas tampa dominuojantis tripletinių eksitonų relaksacijos kanalas. Nustatyta, kad visų DPA koncentracijų bandiniams (išskyrus 40%) TTA-UC slenkstis yra mažesnis nei šviesos konversijos kvantinio našumo nustatymo eksperimentuose naudotas galios tankis (155 mW/cm²).

Išmatuota fosforescencijos ir TTA-UC kvantinio našumo priklausomybė nuo DPA koncentracijos DPA/PtOEP/PMMA sluoksniuose pavaizduota 13 paveiksle.



13 pav. Fosforescencijos ir TTA-UC kvantinio našumo priklausomybė nuo DPA koncentracijos DPA/PtOEP/PMMA ($C_{PtOEP} = 0.05\%$) sluoksniuose. Pažymėtina, kad maksimalus teorinis TTA-UC našumas – 50%.



14 pav. Šviesos konversijos laikinės priklausomybės esant skirtingai DPA koncentracijai DPA/PtOEP/PMMA ($C_{PtOEP} = 0.05\%$) sluoksniuose.

Fosforescencijos Φ_{Ph} monotoniškai mažėja didinant DPA koncentraciją, kas parodo vis efektyvesnę TTET pernašą. Tuo tarpu Φ_{UC} iš pradžių didėja didinant DPA koncentraciją, tačiau ties 25% pasiekia maksimalią Φ_{UC} vertę (0,9%) ir pradeda mažėti. Pradinis Φ_{UC} augimas priskiriamas vis geresnei TTET pernašai, tačiau Φ_{UC} mažėjimas, tikėtina, nulemtas atsirandančio papildomo nespindulinio tripletinių eksitonų gesinimo. Φ_{UC} mažėjimas palydimas šviesos konversijos signalo laikinių

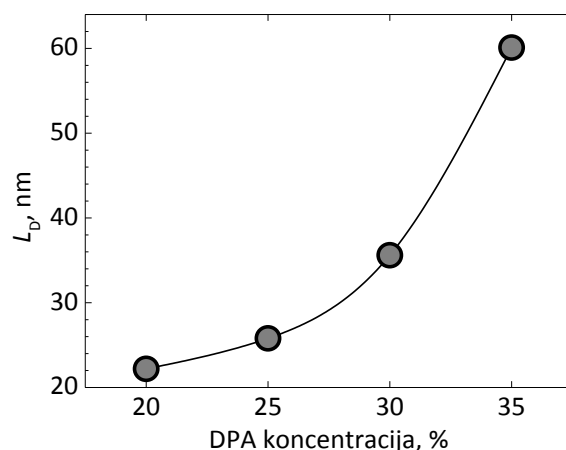
priklausomybių spartėjimo (14 pav.), o tai patvirtina nespindulinį tripletinių eksitonų gesinimą

3.2.2 Tripletinių eksitonų difuzija DPA/PtOEP/PMMA sluoksniuose

Tripletiniai eksitonai šviesos konversijos procese vaidina svarbų vaidmenį, nes dviejų tripletinių eksitonų susitikimas vienoje DPA molekulėje sukuria singuletinį sužadinimą. Paprastai tripletiniai eksitonai yra generuojami atsitiktinai visame sluoksnio tūryje, todėl yra labai svarbu užtikrinti, kad jie galėtų lengvai migruoti sluoksnyje ir tam tikru metu susitikti. Šio proceso efektyvumui nusakyti būtina nustatyti eksitonų difuzijos koeficientą ir difuzijos nuotolį. Pastarųjų parametrų nustatymui buvo pasitelkta Šterno Folmerio gesinimo teorija, analizuojanti laikinės skyros liuminescencijos tūrinio gesinimo eksperimentų rezultatus.¹⁹ Tripletinių eksitonų gesikliu buvo pasirinktas PCBM, kuris efektyviai geba gesinti tripletinius sužadinimus.^{19,95} Tam terminio lydimo metodu buvo pagaminti sluoksniai su skirtinga PCBM koncentracija ir išmatuotos TTA-UC gesimo kinetikos. Iš šių kinetikų remiantis 15 lygtimi apskaičiuotas santykinis gesinimo parametras ir pritaikius Šterno Folmerio formalizmą apskaičiuotas tripletinių eksitonų difuzijos koeficientas. 4 lentelėje pateikiami pagrindiniai skaičiavimų rezultatai. Nustatyta, kad tripletinių eksitonų difuzijos nuotolis išauga nuo 22 iki 60 nm padidinus koncentraciją nuo 20 iki 35% (15 pav.). Palyginus apskaičiuotą vidutinį atstumą tarp tripletinių eksitonų sensibilizatoriaus molekulių, kuris yra lygus 14 nm, ir nustatytą tripletinių eksitonų difuzijos nuotolį, galima daryti prielaidą, kad eksitonų difuzija yra santykinai efektyvi ir neriboja šviesos konversijos našumo polimeriniuose sluoksniuose. Be to, nustatytas TTA-UC kvantinio našumo mažėjimas viršijus 25% DPA koncentraciją papildomai

4 Lentelė. Pagrindiniai Šterno Folmerio parametrai.

DPA Konc.	K_{SV} $\text{cm}^3 \times \text{mol}^{-1}$	D $\text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}$	f_a	r nm	$\langle \tau \rangle$	L_D nm
20%	$1,6 \times 10^6$	$3,1 \times 10^{-10}$	1,00	1,32	5,3 ms	22,2
25%	$2,1 \times 10^6$	$2,2 \times 10^{-9}$	0,97	1,23	1,0 ms	25,8
30%	$3,7 \times 10^6$	$1,7 \times 10^{-8}$	0,97	1,15	240 μs	35,6
35%	$9,9 \times 10^6$	$5,8 \times 10^{-8}$	0,86	1,10	210 μs	60,1



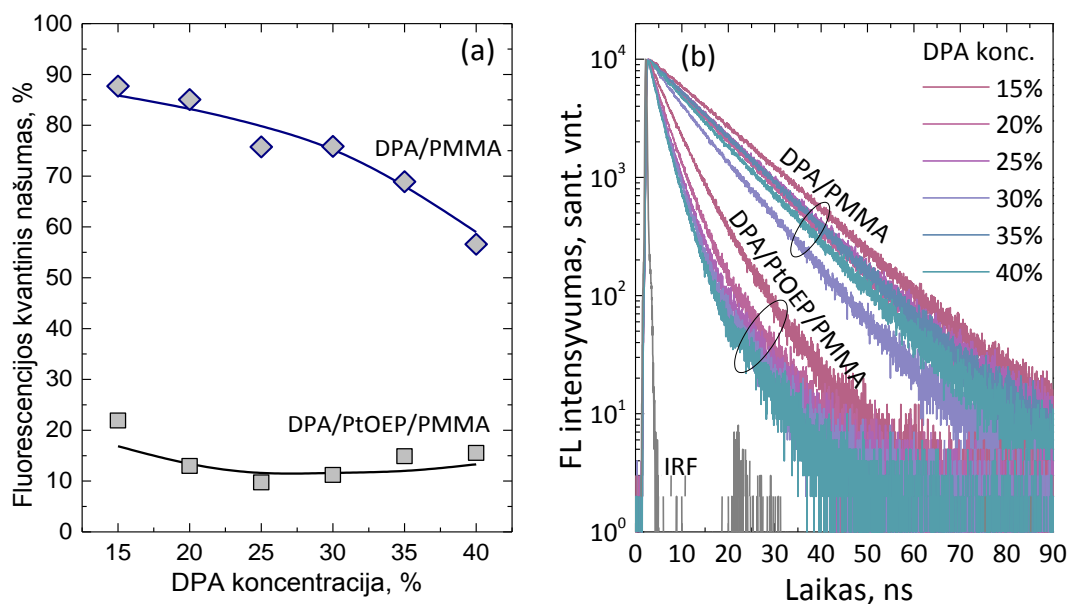
15 pav. Tripletinių eksitonų difuzijos nuotolis esant skirtingai spindulio koncentracijai DPA/PtOEP/PMMA ($C_{PtOEP} = 0.05\%$) sluoksnyje.

pagrindžia efektyvią eksitonų difuziją, mat pastaroji monotoniškai auga didinant DPA koncentraciją.

Didelis eksitonų difuzijos nuotolis taip pat paaiškina atsirandantį papildomą tripletinių eksitonų gesinimo kanalą didinant spindulio koncentraciją polimeriniuose sluoksniuose. Išaugęs difuzijos nuotolis palengvina eksitonų migraciją ne tik iki vienas kito, taip užtikrindamas efektyvų TTA procesą, bet ir iki nespindulinių relaksacijos centrų, kur tripletiniai eksitonai paprasčiausiai prarandami. Išaugęs difuzijos nuotolis gerai dera su spartėjančiomis TTA-UC signalo gesimo kinetikomis (14 pav.).

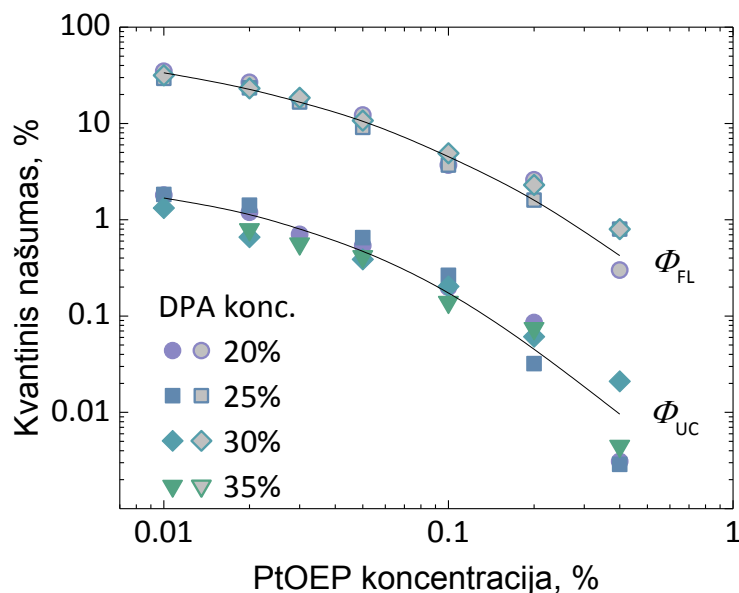
3.2.3 TTA-UC gesinimas tripletinių eksitonų sensibilizatoriumi

Ankstesniame skirsnyje buvo pademonstruota, kad tripletiniai eksitonai gana mobilūs ir turi santykinai ilgą difuzijos nuotolį. Tačiau nors ir užtikrinama efektyvi tripletinių eksitonų difuzija, šviesos konversijos našumas išlieka nedidelis – mažiau 1%. Prieš tai buvo skelbta, kad singuletiniai eksitonai, kurie buvo sugeneruoti TTA pagalba, gali būti gesinami singuletinės energijos pernaša atgal į tripletinių eksitonų sensibilizatorių.^{96,97} Norint įvertinti šio proceso daromą įtaką TTA-UC našumui DPA/PtOEP/PMMA ($C_{PtOEP} = 0.05\%$) sluoksniai buvo žadinami 405 nm spinduliuote ir išmatuotas DPA fluorescencijos kvantinis našumas. Φ_{FL} priklausomybė nuo DPA koncentracijos, išmatuota sluoksniuose be ir



16 pav. Fluorescencijos kvantinio našumo (a) ir fluorescencijos kinetikų (b) priklausomybė nuo DPA koncentracijos DPA/PMMA ir DPA/PtOEP/PMMA ($C_{\text{PtOEP}}=0.05\%$) sluoksniuose. Φ_{FL} matavimams naudotas 405 nm žadinimas, tuo tarpu fluorescencijos kinetikoms – 375 nm.

su PtOEP, yra pavaizduota 16a paveiksle. Tripletinių eksitonų sensibilizatoriaus įvedimas į tiriamus sluoksnius nuo 4 iki 8 kartų sumažina fluorescencijos kvantinį našumą.



17 pav. Fluorescencijos ir TTA-UC kvantinio našumo priklausomybė nuo sensibilizatoriaus koncentracijos DPA/PtOEP/PMMA sluoksniuose esant skirtingai DPA koncentracijai (20 %, 25 %, 30 % ir 35 %). Φ_{FL} matavimams naudotas 405 nm žadinimas, Φ_{UC} - 532 nm.

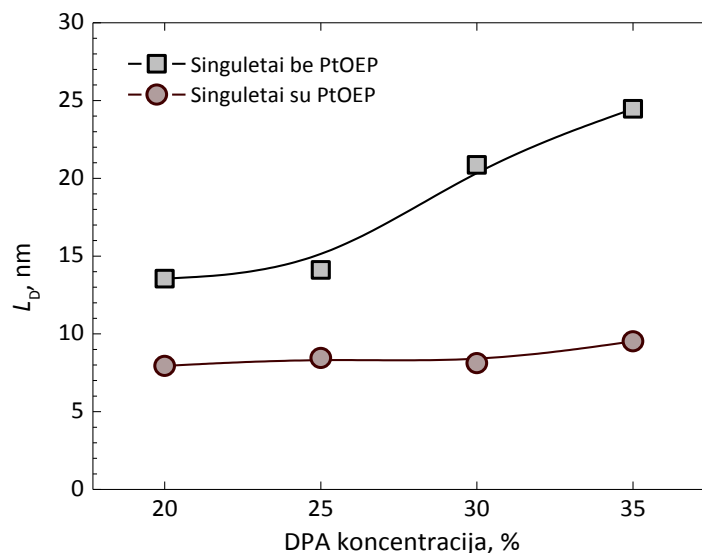
Stiprus fluorescencijos gesinimas įvedus net ir nedidelę PtOEP koncentraciją (0,05%) papildomai patvirtintas išmatavus fluorescencijos kinetikas, kurios demonstruoja gyvavimo trukmės sumažėjimą nuo ~9 ns iki ~3 ns (16b pav.). Dėl stebėto stipraus gesinimo buvo pagaminta serija sluoksnių su skirtinga PtOEP koncentracija ir išmatuotas fluorescencijos bei šviesos konversijos kvantinis našumas, kuris pateiktas 17 paveiksle. Nustatyta, kad tiek Φ_{FL} , tiek Φ_{UC} didėja mažinant sensibilizatoriaus koncentraciją. Sumažinus PtOEP koncentraciją iki 0,01% buvo pasiektas 1,8% šviesos konversijos našumas. Stebėtas Φ_{FL} ir Φ_{UC} kitimo polinkio panašumas didinant PtOEP koncentraciją suponuoja, kad juos veikiantis gesinimo mechanizmas yra tos pačios kilmės ir susijęs su singuletinių eksitonų energijos pernaša atgal į tripletinių eksitonų sensibilizatorių.

3.2.4 Singuletinių eksitonų difuzija DPA/PMMA ir DPA/PtOEP/PMMA sluoksniuose

Singuletinių eksitonų pernašos efektyvumas yra proporcingas Fiorsterio rezonansinės energijos pernašos spartai, kuri priklauso nuo Fiorsterio spindulio.⁵⁹ Tipinės Fiorsterio spindulio vertės kinta nuo 2 iki 10 nm ir priklauso nuo donoro ir akceptorius savybių.⁹⁸ Norint tiksliau įvertinti Fiorsterio energijos pernašą iš DPA singuletinio lygmens į PtOEP singuletinį lygmenį buvo apskaičiuotas minėtasis Fiorsterio spindulys. Skaičiavimų rezultatai apibendrinti 5 lentelėje. Palyginus apskaičiuotą Fiorsterio radiusą, kuris siekia 5,7 nm, su vidutiniu atstumu tarp sensibilizatoriaus molekulių, kuris yra 14 nm, matyti, kad efektyvus gesinimas PtOEP molekulėmis vyktų tik tuomet, jei singuletiniai DPA eksitonai galėtų iki jų nudifunduoti. Atsižvelgiant į nustatytą Fiorsterio radiusą Šterno Folmerio gesinimo

5 Lentelė. Singuletinių eksitonų D ir L_D parametrai DPA/PMMA sluoksniuose su ir be PtOEP.

DPA %	D $\text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}$	L_D nm	D $\text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}$	L_D nm	R_0 nm
be PtOEP			su PtOEP		
20	$6,7 \times 10^{-5}$	13,5	$5,7 \times 10^{-5}$	7,9	5,72
25	$7,8 \times 10^{-5}$	14,1	$7,2 \times 10^{-5}$	8,5	5,61
30	$1,5 \times 10^{-4}$	20,9	$7,9 \times 10^{-5}$	8,1	5,61
35	$2,3 \times 10^{-4}$	24,5	$1,1 \times 10^{-4}$	9,5	5,52

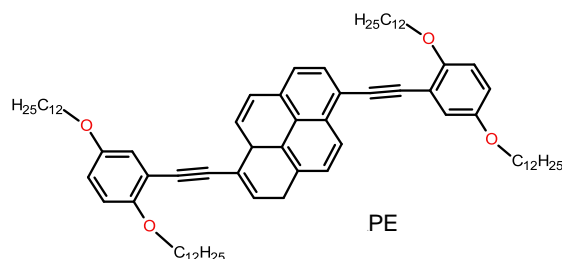


18 pav. Singuletinių eksitonų difuzijos nuotolio priklausomybė nuo spindulio koncentracijos su ir be tripletinių eksitonų sensibilizatoriaus.

teorijoje buvo apskaičiuotas singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis, kuris pateikiamas 5 lentelėje ir 18 paveiksle.

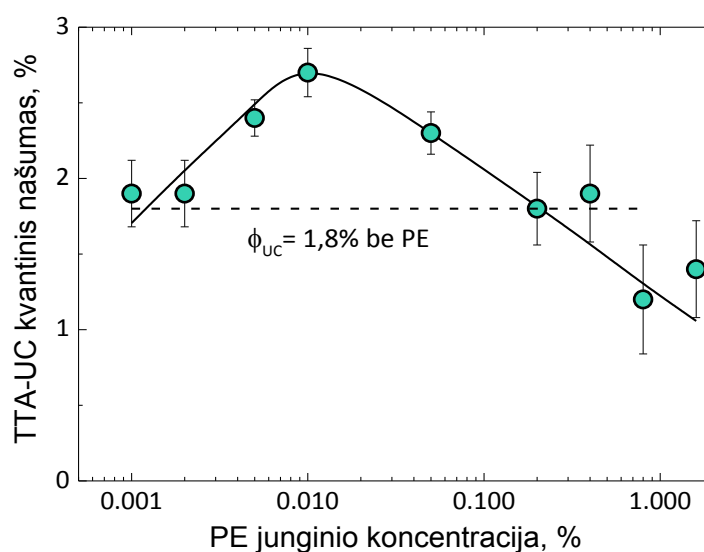
Nustatyta, kad sluoksniuose, kuriuose nėra PtOEP sensibilizatoriaus, singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis išauga nuo 14 iki 25 nm didinant DPA koncentraciją nuo 20 iki 35%. Tuo tarpu sluoksniuose su nedidele PtOEP koncentracija (0,05%) išmatuotas L_D praktiškai neapriklauso nuo DPA koncentracijos ir yra apie 8 nm. Eksitonų difuzijos nuotolis, nepriklausantis nuo DPA koncentracijos, leidžia daryti prielaidą, kad eksitonų difuzija sluoksnyje yra ribojama singuletinių eksitonų gaudyklėmis.^{99,100}

3.2.5 Šviesos konversijos našumo didinimas panaudojant fluorescuojančias singuletinių eksitonų gaudykles



19 pav. Singuletinių eksitonų gaudyklių - pireno darinio cheminė struktūra.

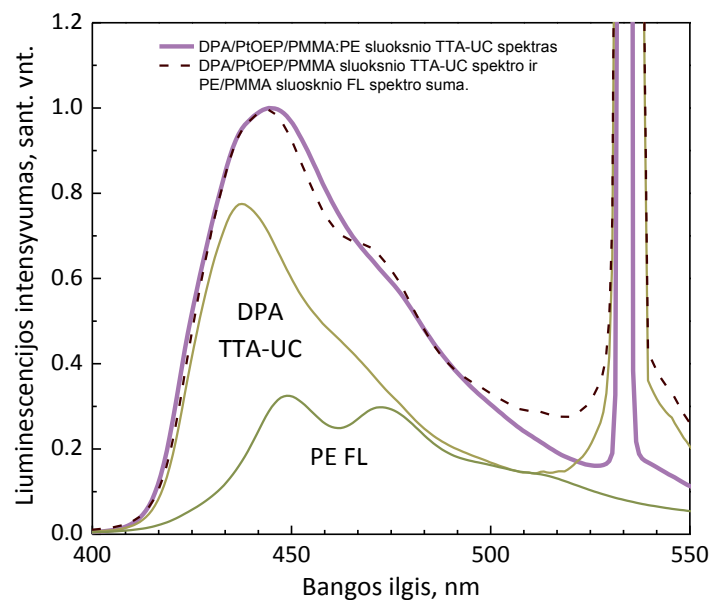
Ilgas singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis DPA/PtOEP/PMMA sluoksniuose užtikrina efektyvų jų gesinimą tripletinių eksitonų sensibilizatoriumi ir sumažina šviesos konversijos našumą. Šiai problemai spręsti buvo pasiūlyta panaudoti gerai fluorescuojančias singuletinių eksitonų gaudykles, kurios užtikrintų eksitonų sugaudymą dar prieš jiems nukeliaujant iki tripletinių eksitonų sensibilizatoriaus. Kaip fluorescuojanti eksitonų gaudyklė buvo pasirinktas pireno darinys, pavaizduotas 19 paveiksle.¹⁰¹ Šis junginys pasirinktas ne atsitiktinai: jo singuletinis energijos lygmuo yra truputį žemiau nei DPA singuletinio lygmens (sugerties žemiausios energijos juosta yra ties 435 nm, kai DPA fluorescencijos maksimumas – ties 437 nm),¹⁰¹ šio junginio fluorescencijos kvantinis našumas siekia 75% praskiestame dichlormetano tirpiklyje¹⁰¹ ir 69% terminio lydimo būdu pagamintame PMMA sluoksnyje esant 0,01% jo koncentracijai. Taip pat išmatuota PE junginio fluorescencijos gyvavimo trukmė yra 1,82 ns, t.y. bene 5 kartus greitesnė nei DPA fluorescencija, kas užtikrina sparčią eksitonų spindulinę relaksaciją.



20 pav. Šviesos konversijos kvantinio našumo priklausomybė nuo fluorescuojančių singuletinių eksitonų gaudyklių koncentracijos DPA/PtOEP/PMMA ($C_{\text{DPA}}=25\%$, $C_{\text{PtOEP}}=0.01\%$). Pažymėtina, kad maksimalus teorinis šviesos konversijos našumas – 50%.

Atlikus PE junginio koncentracijos DPA/PtOEP/PMMA sluoksniuose optimizavimo eksperimentus nustatyta, kad didžiausias TTA-UC našumas pasiekiamas esant 0,01% gaudyklių koncentracijai ir siekia 2,7% (20 pav.). Siekiant

išsiaiškinti šio šviesos konversijos našumo išaugimo priežastis buvo atlikta spektrinės kompozicijos analizė. Išmatuoti PE junginio fluorescencijos ir DPA/PtOEP/PMMA sluoksnių šviesos konversijos spektrai bei singuletinių



21 pav. PE junginio 0,01% koncentracijos PMMA sluoksnyje fluorescencijos spektras, DPA/PtOEP/PMMA sluoksnių ($C_{DPA}=25\%$, $C_{PtOEP}=0.01\%$) šviesos konversijos spektrai bei ir su singuletinių eksitonų gaudyklėmis, ir PE fluorescencijos bei DPA/PtOEP/PMMA sluoksnių bei PE spektrų suma esant poveikslė pateiktiems spektriniam intensyvumams.

gaudyklių leido gana tiksliai atkurti šviesos konversijos spektrą išmatuotą PE legiruotuose DPA/PtOEP/PMMA sluoksniuose (21 pav.). Palyginus spektriškai integruotus minėtųjų spektrų intensyvumus nustatyta, kad DPA ir PE liuminescencijos santykis 2:1, o tai reiškia, kad trečdalis TTA-UC signalo DPA/PtOEP/PMMA:PE sluoksniuose atsiranda dėl PE molekulių. Ši analizė itin gerai dera su santykinu šviesos konversijos išaugimu nuo 1,8% nesant PE gaudyklių iki 2,7% su PE. Pasiektas 2,7% TTA-UC našumas kietame polimeriniame sluoksnyje yra bene didžiausias iki šiol pademonstruotas.¹⁰²

3.2.6 Skyriaus apibendrinimas

Šviesos konversijos tyrimai DPA polimeriniuose sluoksniuose, sensibilizuotuose PtOEP molekulėmis, leido panagrinti TTA-UC našumą limituojančius faktorius. Pastarieji tyrimai apėmė fluorescencijos koncentracinio

gesinimo, tripletinės energijos pernašos, šviesos konversijos gesinimo PtOEP molekulėmis bei singuletinių ir tripletinių eksitonų difuzijos procesus.

Nustatyta, kad Deksterio tipo tripletinės energijos pernaša iš PtOEP į DPA yra gana efektyvi ($\eta_{TET} > 75\%$ kai DPA koncentracija $> 25\%$), kuri buvo nustatyta analizuojant fosforescencijos laikines priklausomybes. Net esant 40% DPA koncentracijai polimere išlaikytas aukštas fluorescencijos kvantinis našumas parodė, kad fluorescencijos koncentracinis gesinimas tik nežymiai sumažina TTA-UC našumą.

Tripletinių eksitonų difuzijos nuotolis DPA/PtOEP/PMMA sluoksniuose, nustatytas matuojant TTA-UC signalą liuminescencijos tūrinio gesinimo eksperimentuose ir atliekant Šterno Folmerio gesinimo analizę, išauga nuo 20 nm iki 60 nm padidinus koncentraciją nuo 20 iki 35%. Taip pat nustatyta, kad išaugęs L_D vis tik nepadidina TTA-UC našumo, kuris pradeda mažėti viršijus tam tikrą DPA koncentraciją. Tai suponuoja, kad tripletinių eksitonų difuzija nėra TTA-UC našumo mažėjimą lemiantis faktorius.

Svarbu tai, kad spartėjantis TTA-UC signalo gesimas didinant DPA koncentraciją, vykstantis milisekundžių laiko skalėje, vienareikšmiškai parodo, kad dominuojantis gesinimo mechanizmas vis dėlto yra sąlygotas tripletinių DPA eksitonų. Akivaizdu, kad šį gesinimo kanalą lemia didelis tripletinių eksitonų difuzijos nuotolis, leidžiantis eksitonams lengviau pasiekti nespindulinius relaksacijos centrus.

Fluorescencijos kvantinio našumo matavimai atskleidė tai, kad DPA fluorescencija yra stipriai gesinama tripletinių eksitonų sensibilizatoriumi, kuris vyksta dėl efektyvios singuletinės energijos pernašos iš DPA atgal į PtOEP. Sumažinus PtOEP koncentraciją iki 0,01% buvo pasiektas 1,8% TTA-UC našumas. Remiantis Šterno Folmerio ir Monte Karlo metodais bei atlikus fluorescencijos tūrinio gesinimo eksperimentus, buvo nustatytas singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis sluoksniuose su ir be tripletinių eksitonų sensibilizatoriaus. Nustatytas singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis išauga nuo 14 nm iki 25 nm padidinus DPA koncentraciją nuo 20 iki 35% PMMA sluoksniuose be PtOEP. Tuo tarpu įvedus nedidelę PtOEP koncentraciją (0,01%) singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis

nebepriklausė nuo DPA koncentracijos ir buvo apie 8 nm. Toks eksitonų difuzijos nuotolio priklausomybės nebuvimas pažymi nespindulinių eksitonų gaudyklių ribojamą eksitonų difuziją, kurioje tripletinių eksitonų sensibilizatorius veikia kaip singuletinių eksitonų gaudyklės.

Gerai fluorescuojančių singuletinių eksitonų gaudyklių - pirenetinileno molekulių panaudojimas leido sugaudyti ilgą L_D turinčius singuletinius eksitonus dar prieš jiems pakliūnant į PtOEP molekules ir tokiu būdu padidinti TTA-UC našumą. Atlikus PE molekulių koncentracijos optimizavimo eksperimentus TTA-UC efektyvumas buvo padidintas 1,5 karto (iki 2,7%) kietuose polimeriniuose sluoksniuose.

4 Išvados

1. Eksitonas TPA junginiuose yra lokalizuotas ties viena iš šoninių grupių nepriklausomai nuo jų skaičiaus. Singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis TPA junginių sluoksniuose padidėja nuo 3 iki 12 nm prijungiant vis didesnę feniletetil ar naftalimido šoninių grupių skaičių. Šis išaugimas yra nulemtas šoninių grupių suformuoto tankaus tinklo TPA junginių sluoksniuose. Padidėjęs eksitonų difuzijos ilgis gerai koreliuoja su išaugusiu fluorescencijos gesinimu grynuose TPA junginių sluoksniuose, prijungiant didesnę šoninių grupių skaičių. Toks būdas, kai galima valdyti eksitonų difuziją, yra labai patrauklus molekulių dizaino požiūriu, jų taikymams organiniuose optoelektronikos prietaisuose.
2. Tripletinių eksitonų difuzijos nuotolis, nustatytas matuojant TTA-UC signalą, išauga nuo 22 iki 60 nm didinant DPA koncentraciją nuo 20 iki 35%. Tripletinių eksitonų L_D , didesnis nei vidutinis atstumas tarp sensibilizatoriaus molekulių (14 nm), pažymi tai, kad tripletinių eksitonų difuzija nėra pagrindinis šviesos konversijos našumą ribojantis faktorius sluoksniuose. Tuo tarpu mažėjantis TTA-UC našumas viršijus tam tikrą spinduolio koncentraciją pabrėžia difuzijos sąlygotą nespindulinių tripletinių eksitonų gesinimą. Šie rezultatai suponuoja, kad tolimesniam

TTA-UC našumo didinimui sluoksniuose yra būtina mažinti tripletinių eksitonų gesinimą.

3. Singuletinių eksitonų difuzijos nuotolis išauga nuo 14 iki 25 nm didinant DPA koncentraciją nuo 20 iki 35% sluoksniuose be tripletinių eksitonų sensibilizatoriaus. Singuletinių eksitonų L_D , didesnis nei vidutinis atstumas tarp sensibilizatoriaus molekulių (14 nm), sąlygoja efektyvų eksitonų gesinimą tripletinių eksitonų sensibilizatoriumi ir sumažina šviesos konversijos našumą. Šiuo atveju singuletinių eksitonų L_D , išmatuotas sluoksniuose su tripletinių eksitonų sensibilizatoriumi (0,05% koncentracija), yra ~8 nm ir praktiškai nepriklauso nuo DPA koncentracijos. Fluorescuojančios singuletinių eksitonų gaudyklės įgalina padidinti TTA-UC našumą sluoksniuose 1,5 karto (iki 2,7%) sugaudant ilgą nuotolį turinčius DPA singuletinius eksitonus.

5 Žinios apie autorių

5.1 Išsilavinimas

2011 m. rugsėjis – 2013 m. birželis	Vilniaus Universitetas, Fizikos fakultetas <i>Laipsnis:</i> magistro. <i>Specialybė:</i> optoelektronikos medžiagos ir technologijos.
2007 m. rugsėjis – 2011 m. birželis	Vilniaus Universitetas, Fizikos fakultetas <i>Laipsnis:</i> bakalauro. <i>Specialybė:</i> taikomoji fizika.
2005 m. spalio – 2007 m. gegužė	Lietuvos jaunųjų matematikų mokykla
1995 m. rugsėjis – 2007 m. liepa	Vilniaus Radvilų gimnazija

5.2 Publikacijų sąrašas disertacijos tema

1. S. Raisys, K. Kazlauskas, S. Jursenas, Y. Simon, The role of triplet exciton diffusion in light-upconverting polymer glasses, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 15732-15740 (2016).
2. R. R. Reghu, J. Simokaitiene, J. V. Grazulevicius, S. Raisys, K. Kazlauskas, S. Jursenas, V. Jankauskas, A. Reina, Synthesis and properties of hole-transporting triphenylamine-derived dendritic compounds, *Dyes and Pigments*, 115, 135-142 (2015).
3. S. Raisys, K. Kazlauskas, M. Daskeviciene, T. Malinauskas, V. Getautis, S. Jursenas, Exciton diffusion enhancement in triphenylamines via incorporation of phenylethenyl sidearms, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 4792-4798 (2014).
4. M. Cekaviciute, J. Simokaitiene, V. Jankauskas, S. Raisys, K. Kazlauskas, S. Jursenas, J. V. Grazulevicius, Structure-properties relationship of phenylethenyl-substituted triphenylamine, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 7973–7980 (2013).
5. T. Malinauskas, M. Daskeviciene, G. Bubniene, I. Petrikyte, S. Raisys, K. Kazlauskas, V. Gaidelis, V. Jankauskas, R. Maldzius, S. Jursenas, V. Getautis, Phenylethenyl-substituted triphenylamines: efficient, easily obtainable and inexpensive hole-transporting materials, *Chemistry – A European Journal*, 19, 15044–15056 (2013).

5.3 Dalyvavimas mokslo projektuose

1. 2013 m. sausis – 2015 m. rugsėjis (su pertrauka nuo 2014 m. spalio iki 2015 m. gegužės). „Multifunkcinių molekulinų sistemų fotofizikinių savybių valdymas“, LMT Visuotinės dotacijos projektas (2012-2015 m.). Sut. Nr. VP1-3.1-ŠMM-07-K-02-012. Vadovas prof. habil. dr. S. Juršėnas.
2. 2013 m. gegužė – 2014 m. lapkritis. „Nauji lanksčios struktūros bifluoreno junginiai optoelektronikos pramonei (BiFluorenas)“, ES struktūr. fondų ESFA

priemonė „Aukšto tarptautinio lygio mokslinių tyrimų skatinimas“. (2013-2015 m.). Sut. Nr. VP1-3.1-ŠMM-10-V-02-023. Vadovas dr. K. Kazlauskas.

5.4 Dalyvavimas mokslinėje stažuotėje ir susitikime

1. 2015 m. birželio 28 – liepos 3 d. 65-asis Lindau Nobelio premijos laureatų tarpdisciplininių mokslų (medicinos, fizikos ir chemijos) susitikimas Lindau mieste Vokietijoje.
2. 2014 m. lapkritis – 2015 m. balandis. Šešių mėnesių trukmės stažuotė Šveicarijoje, Fribūro (Fribourg) universiteto Adolfo Merkle institute pagal Šveicarijos studijų fondo mokslinių mainų programą (Sciex-NMS). Projekto pavadinimas: Tripletinių eksitonų difuzija sensibilizuotoje šviesos konversijoje. Vadovas Šveicarijoje: Dr. Yoan C. Simon.

5.5 Kitų publikacijų sąrašas

1. A. Ivanauskaite, R. Lygaitis, S. Raisys, K. Kazlauskas, G. Kreiza, D. Volyniuk, D. Gudeika, S. Jursenas, J. V. Grazulevicius, Structure-properties relationship of blue solid state emissive phenanthroimidazole derivatives, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 16737–16748 (2017).
2. E. Stanislovaityte, J. Simokaitiene, S. Raisys, H. A. Al-Attar, J. V. Grazulevicius, A. P. Monkman, V. Jankus, Carbazole based polymers as hosts for blue iridium emitters: synthesis, photophysics and high efficiency PLEDs, *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 8209–8221 (2013).
3. V. N. Kozhevnikov, Y. Zheng, M. Clough, H. A. Al-Attar, G. C. Griffiths, K. Abdullah, S. Raisys, V. Jankus, M. R. Bryce, A. P. Monkman, Cyclometalated Ir(III) complexes for high-efficiency solution-processable blue PhOLEDs, *Chemistry of Materials*, 25, 2352–2358 (2013).

5.6 Pranešimų konferencijose sąrašas

1. S. Raišys, G. Bučytė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Enhanced upconversion efficiency *via* emitter structural modification, E-MRS 2017 Spring Meeting. (Strasbourg, France, May 22-26, 2017).

2. G. Bučytė, S. Raišys, P. Adomėnas, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Optimization of modified anthracene compounds for light upconversion, 60th Scientific Conference for Young Students of Physics and Natural Sciences - Open Readings 2017, Programme and Abstracts (Vilnius, Lithuania, March 14-17, 2017) p. 259.
3. S. Raišys, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Y. C. Simon, Role of triplet exciton diffusion in light-upconverting polymer glasses, 2nd International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials. Proceedings book (Caparica, Portugal, September 5-8, 2016) p. 134.
4. S. Raišys, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Y. Simon, Triplet exciton diffusion in light up-converting diphenylanthracene/poly(methyl methacrylate) films, Conference Functional Materials and Nanotechnologies. Abstract book (Vilnius, Lithuania, October 5-8, 2015) p. 138.
5. S. Raišys, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Y. Simon, Sensitizer-limited exciton diffusion in light-upconverting diphenylanthracene/PMMA films, 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices. Book of Abstracts (Budva, Montenegro, September 31-August 4, 2015) p. 116.
6. S. Raišys, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Y. Simon, Triplet exciton diffusion: impact to light upconversion efficiency in polymer films, 41st Lithuanian national physics conference, (Vilnius, Lithuania, June 17-19, 2015).
7. S. Raišys, G. Kreiza, S. Grigalevičius, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, Bifluorene derivatives for fluorescence organic nanoaggregates, 7th International conference on Molecular Electronics, (Strasbourg, France, August 24-29, 2014).
8. S. Raišys, K. Kazlauskas, M. Daškevičienė, T. Malinauskas, V. Getautis, S. Juršėnas, Manipulation of exciton diffusion length in triphenylamine compounds, XVth International Krutyn Summer School "Challenges to open up the new era of organic photonics and electronics from material to market - from Asian perspective", (Krutyn, Masurian Lake District, Poland, June 8-14, 2014).
9. K. Kazlauskas, S. Raišys, D. Tomkute-Luksiene, M. Daškevičienė, T. Malinauskas, V. Getautis, S. Juršėnas, Exciton diffusion length in triphenylamine with different number of phenylethenyl sidearms, 11th International symposium on functional pi-electron systems. Program (Arcachon, Aquitaine, France, June 2-7, 2013) p. 9.

10. S. Raišys, K. Kazlauskas, M. Daškevičienė, T. Malinauskas, V. Getautis, S. Juršėnas, Enhancement of exciton diffusion: by attaching phenylethenyl side groups, 40th Lithuanian national physics conference, (Vilnius, Lithuania, June 10-12, 2013) p. 70.
11. S. Raišys, K. Kazlauskas, M. Daškevičienė, T. Malinauskas, V. Getautis, S. Juršėnas, Exciton diffusion in triphenylamine based compounds, 56th Scientific Conference for Young Students of Physics and Natural Sciences - Open Readings 2013, Programme and Abstracts (Vilnius, Lithuania, March 20-23, 2013) p. 22.
12. S. Raišys, K. Kazlauskas, M. Daškevičienė, T. Malinauskas, V. Getautis, S. Juršėnas, Exciton diffusion length in triphenylamine derivatives, 3rd young scientists conference "Interdisciplinary research of physical and technology science", (Vilnius, Lithuania, February 12, 2013).

6 Bibliografija

- 1 W. Hu, Ed., *Organic Optoelectronics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- 2 H. Klauk, Ed., *Organic electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- 3 H. Klauk, Ed., *Organic electronics II: More Materials and Applications*, Wiley-VCH-Verl, Weinheim, 2012.
- 4 Y. Takeda, K. Hayasaka, R. Shiwaku, et al., *Sci. Rep.*, DOI:10.1038/srep25714.
- 5 H. Sasabe and J. Kido, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 1699.
- 6 OLED Info | The OLED Experts, <https://www.oled-info.com/>, (accessed 2 June 2017).
- 7 L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 8612.
- 8 P. M. Borsenberger and D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Xerography*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- 9 G. J. Hedley, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 796.
- 10 O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 13279.
- 11 Heliatek – The future is light, <http://www.heliatek.com/en/>, (accessed 2 June 2017).
- 12 Y. Terao, H. Sasabe and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 103515.
- 13 T. F. Schulze and T. W. Schmidt, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 103.
- 14 S. Balushev, T. Miteva, V. Yakutkin, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 143903.

- 15 A. Monguzzi, R. Tubino, S. Hoseinkhani, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4322.
- 16 D. Dzebo, K. Börjesson, V. Gray, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 23397.
- 17 B. A. Gregg, J. Sprague and M. W. Peterson, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 5362.
- 18 O. V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6960.
- 19 H.-Y. Hsu, J. H. Vella, J. D. Myers, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 24282.
- 20 P. E. Shaw, A. Ruseckas, J. Peet, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 155.
- 21 M. Tabachnyk, B. Ehrler, S. Bayliss, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 153302.
- 22 C. L. Yang, Z. K. Tang, W. K. Ge, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 1737.
- 23 J. E. Kroeze, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen, et al., *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7696.
- 24 P. Irkhin and I. Biaggio, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 017402.
- 25 S. M. Menke, W. A. Luhman and R. J. Holmes, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 152.
- 26 J. D. A. Lin, O. V. Mikhnenko, J. Chen, et al., *Mater. Horiz.*, 2014, **1**, 280.
- 27 O. V. Mikhnenko, *Dynamics of Singlet and Triplet Excitons in Organic Semiconductors*, Groningen, 2012.
- 28 O. V. Mikhnenko, F. Cordella, A. B. Sieval, et al., *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 11601.
- 29 T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, 1959, **27**, 7.
- 30 R. C. Powell and Z. G. Soos, *J. Lumin.*, 1975, **11**, 1.
- 31 R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, et al., *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**, 053711.
- 32 J. Chen, J. D. A. Lin and T.-Q. Nguyen, *Commun. Comput. Phys.*, 2016, **20**, 754.
- 33 Y. Y. Cheng, B. Fückel, T. Khoury, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 1795.
- 34 A. Köhler and H. Bässler, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2009, **66**, 71.
- 35 A. Iwan and D. Sek, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, 1277.
- 36 P. Agarwala and D. Kabra, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 1348.
- 37 R. Rybakiewicz, M. Zagorska and A. Pron, *Chem. Pap.*, 2017, **71**, 243.
- 38 L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, et al., *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 6392.
- 39 Y. Tao, C. Yang and J. Qin, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2943.
- 40 H.-J. Yen, H.-Y. Lin and G.-S. Liou, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1874.
- 41 Z. Zhao, Z. Li, J. W. Y. Lam, et al., *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 6924.
- 42 T. Yasuda, Y. Shinohara, T. Matsuda, et al., *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 2539.
- 43 N. Metri, X. Sallenave, C. Plesse, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 3765.
- 44 H. Choi, S. Park, S. Paek, et al., *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 19136.

- 45 T. Malinauskas, D. Tomkute-Luksiene, M. Daskeviciene, et al., *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 7770.
- 46 T. Malinauskas, M. Daskeviciene, G. Bubniene, et al., *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 15044.
- 47 M. Cekaviciute, J. Simokaitiene, V. Jankauskas, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 7973.
- 48 R. R. Reghu, J. Simokaitiene, J. V. Grazulevicius, et al., *Dyes Pigments*, 2015, **115**, 135.
- 49 D. Gudeika, A. Michaleviciute, J. V. Grazulevicius, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 14811.
- 50 D. Gudeika, J. V. Grazulevicius, G. Sini, et al., *Dyes Pigments*, 2014, **106**, 58.
- 51 J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, et al., *Nature*, 1995, **376**, 498.
- 52 P. Peumans, A. Yakimov and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, 3693.
- 53 S. R. Scully and M. D. McGehee, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 034907.
- 54 P. E. Shaw, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 3516.
- 55 H. Najafov, B. Lee, Q. Zhou, et al., *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 938.
- 56 W. A. Luhman and R. J. Holmes, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 764.
- 57 Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, et al., *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 44.
- 58 A. Ruseckas, P. E. Shaw and I. D. W. Samuel, *Dalton Trans.*, 2009, 10040.
- 59 A. J. Ward, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 23931.
- 60 R. R. Lunt, J. B. Benziger and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1233.
- 61 Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, et al., *Nature*, 2006, **440**, 908.
- 62 G. Meijer, G. Berden, W. L. Meerts, et al., *Chem. Phys.*, 1992, **163**, 209.
- 63 A. K. Bansal and A. Penzkofer, *Chem. Phys.*, 2008, **352**, 48.
- 64 D. H. Waldeck, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 415.
- 65 R. Karpicz, S. Puzinas, S. Krotkus, et al., *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 204508.
- 66 S. Krotkus, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 7561.
- 67 H.-F. Xiang, Z.-X. Xu, V. A. L. Roy, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, **78**, 034104.
- 68 V. Gray, D. Dzebo, M. Abrahamsson, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 10345.
- 69 T. W. Schmidt and N. J. Ekins-Daukes, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 063507.
- 70 R. S. Khnayzer, J. Blumhoff, J. A. Harrington, et al., *Chem Commun*, 2012, **48**, 209.
- 71 B.-Y. Lin, C. J. Easley, C.-H. Chen, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, , DOI:10.1021/acsami.6b16397.

- 72 C.-J. Chiang, A. Kimyonok, M. K. Etherington, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 739.
- 73 C. Wohnhaas, V. Mailänder, M. Dröge, et al., *Macromol. Biosci.*, 2013, **13**, 1422.
- 74 Q. Liu, W. Feng, T. Yang, et al., *Nat. Protoc.*, 2013, **8**, 2033.
- 75 Y. C. Simon and C. Weder, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20817.
- 76 J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, et al., *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 395.
- 77 S. A. Bagnich and H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **381**, 464.
- 78 P. e. Keivanidis, S. Balushev, T. Miteva, et al., *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 2095.
- 79 R. R. Islangulov, J. Lott, C. Weder, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12652.
- 80 J.-H. Kim, F. Deng, F. N. Castellano, et al., *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 2250.
- 81 A. Monguzzi, M. Mauri, A. Bianchi, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 2609.
- 82 R. Vadrucci, C. Weder and Y. C. Simon, *Mater. Horiz.*, 2015, **2**, 120.
- 83 P. Duan, N. Yanai, H. Nagatomi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 1887.
- 84 A. J. Svagan, D. Busko, Y. Avlasevich, et al., *ACS Nano*, 2014, **8**, 8198.
- 85 A. Monguzzi, M. Mauri, M. Frigoli, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 2779.
- 86 P. B. Merkel and J. P. Dinnocenzo, *J. Lumin.*, 2009, **129**, 303.
- 87 A. Monguzzi, R. Tubino and F. Meinardi, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 1171.
- 88 S. H. Lee, J. R. Lott, Y. C. Simon, et al., *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 5142.
- 89 S. H. Lee, M. A. Ayer, R. Vadrucci, et al., *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 6898.
- 90 R. Vadrucci, C. Weder and Y. C. Simon, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 2837.
- 91 F. Marsico, A. Turshatov, R. Peköz, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 11057.
- 92 Y. C. Simon and C. Weder, *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 864.
- 93 A. Haeefe, J. Blumhoff, R. S. Khnayzer, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 299.
- 94 A. Monguzzi, J. Mezyk, F. Scotognella, et al., *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 195112.
- 95 C. W. Schlenker, K.-S. Chen, H.-L. Yip, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 19661.
- 96 V. Gray, K. Börjesson, D. Dzebo, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 19018.
- 97 R. Karpicz, S. Puzinas, V. Gulbinas, et al., *Chem. Phys.*, 2014, **429**, 57.
- 98 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science & Business Media, 2007.
- 99 O. V. Mikhnenko, M. Kuik, J. Lin, et al., *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 1912.
- 100 I. J. Curtin, W. D. Blaylock and R. J. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108**, 163301.
- 101 J. Gupta, S. Vadukumpully and S. Valiyaveetil, *Polymer*, 2010, **51**, 5078.
- 102 A. Turshatov, D. Busko, N. Kiseleva, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, DOI:10.1021/acsami.6b12625.

