

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Edvinas Radiunas

ENERGIJĄ PERNEŠANČIOS FENANTROIMIDAZOLO MATRICOS TAIKYMUI TREČIOS
KARTOS RAUDONUOSE ORGANINIUOSE ŠVIESTUKUOSE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų
studijų programa

Studentas

Edvinas Radiunas

Leista ginti

2018-05-25

Darbo vadovas

dr. Karolis Kazlauskas

Instituto atstovas

prof. Eugenijus Gaubas

Vilnius 2018

TURINYS

ĮVADAS.....	3
1 LITERATŪROS APŽVALGA.....	5
1.1 Energijos pernaša organinėse struktūrose.....	5
1.2 Šiluma aktyvuojama uždelstoji fluorescencija.....	7
1.3 Fenantroimidazolo darinių savybės ir taikymas organiniuose šviestukuose.	9
2 TYRIMO OBJEKTAI.....	11
3 EKSPERIMENTO METODIKOS.....	14
3.1 Sugerties ir fluorescencijos spektrų matavimas.....	14
3.2 Kvantinio našumo įvertinimo metodika.	14
3.3 Fluorescencijos gesimo trukmių matavimas.....	15
3.4 Liuminescencijos tyrimai žemose temperatūrose.	17
3.5 Bandinių paruošimas energijos pernašos tyrimam.	18
4 EKSPERIMENTO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	19
4.1 Pagrindinės tirtų junginių fotofizikinės savybės.....	19
4.2 Energijos pernašos efektyvumo teorinis įvertinimas.....	24
4.3 Energijos pernašos efektyvumo eksperimentinis įvertinimas.....	26
IŠVADOS.....	31
NAUDOTOS LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	32
SANTRAUKA.....	35
SUMMARY.....	36

ĮVADAS

Vis sparčiau besivystanti organinės optoelektronikos pramonė dažnai siejama su unikaliomis prietaisų savybėmis, kurias galima realizuoti tikslingai pritaikius modernius molekulių inžinerijos metodus. Estetiškai patrauklūs, skaidrūs ir lankstūs prietaisai sudaryti iš organinių junginių užima vis didesnę elektronikos rinkos dalį, dėl gan paprastų ir pigių masinės gamybos technologijų [1]. Minėtos priežastys, o kartu ir aplinkai draugiški sprendimai numato ypač greitaeigį organinės optoelektronikos taikymo augimą daiktų interneto srityje [2]. Didelę rinkos dalį užimantys organinių šviestukų (OLED) ekranai išmaniuosiuose telefonuose ir kituose mobiliuosiuose prietaisuose vis agresyviau skinasi kelią į didelės įstrižainės vaizduoklių sritį ir demonstruoja pranašesnes savybes nei kitos technologijos. OLED vaizduokliai gali atkurti didelio kontrasto ir kokybišką vaizdą, nepriklausantį nuo žiūrėjimo kampo išlaikant itin mažą (mažiau nei kelių mm) vaizduoklio storį, o taip pat užtikrinti energijos taupymą, nes vaizdą generuoja šviečianti matrica, o ne praėjusi pro skirtingos spalvos filtrus šviesa [3]. Pastarosios savybės taip pat itin perspektyvios OLED pritaikymui bendro apšvietimo srityse.

Jau kelis dešimtmečius vystant OLED technologiją susiduriama su problemomis, kurias būtina spręsti norint pagerinti šių prietaisų pritaikomumą. Nors pirminiuose technologijos raidos etapuose iškilusi fundamentinė fluorescencinių OLED našumo problema buvo įveikta naudojant fosforescencinius spinduolius, tačiau pastarųjų sudėtyje esantys retieji metalai (tokie kaip iridis ar platina) apsunkina gamybos procesą bei didina gamybos kaštus. Pastaraisiais metais itin susidomėta šiluma aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos (TADF) reiškiniumi, kurio pagalba paprastuose aromatinuose bemetaliuose junginiuose išnaudojami tripletiniai sužadainimai ir elektroluminescenciniuose prietaisuose realizuojamas artimas ~100% spindulinės rekombinacijos našumas. Nors našūs TADF šviestukai yra realizuoti mėlynoje ir žalioje srityje, efektyvūs raudoni TADF šviestukai, kurių emisijos bangos ilgis būtų didesnis nei 630 nm, literatūroje sutinkami labai retai [4]. Pagrindinė problema siejama su tuo, kad organiniuose junginiuose mažinant draustinį juostos tarpą, medžiagų našumas mažėja. Taip pat mažas energijų skirtumas tarp singletų ir tripleto reikalingas našiam TADF procesui ir aukštas kvantinis našumas yra priešingos savybės. Didelis susidomėjimas raudonais OLED yra glaudžiai siejamas su taikymo perspektyvomis naktinio matymo, telekomunikacijos, jutiklių ir biologinių terpių vaizdavimo srityse [4].

Šiame darbe tirta dvylika naujų fenantroimidazolo junginių. Šie junginiai pasižymi nedidele π -konjugacija ir efektyvia fluorescencija violetinėje-mėlynoje spektro dalyje, todėl dėl plataus draustinio juostos tarpo gali būti tinkami atlikti efektyvios energijos pernašos matricos funkciją raudonam spinduoliui.

Pagrindinis šio darbo tikslas – ištirti dvylikos naujų fenantroimidazolo junginių fotofizikines savybes ir įvertinti šių junginių tinkamumą naudojant juos kaip energijos pernašos matricas raudonam TADF spinduoliui.

Tiksliui pasiekti iškelti šie uždaviniai: išmatuoti fenantroimidazolo darinių sugerties fluorescencijos bei fosforescencijos spektrus, nustatyti sluoksnių kvantinę emisijos našumą ir fluorescencijos gesimo kinetikas, teoriškai įvertinti energijos pernašos efektyvumą skirtingoms fenantroimidazolo matricoms parinktam žinomam raudonam TADF spinduoliui, eksperimentiškai įvertinti energijos pernašą minėtose matricose ir palyginti gautas vertes su gerai žinoma komercine energijos pernašos matrica.

1 LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Energijos pernaša organinėse struktūrose.

Elektroninio sužadinimo energijos pernaša tarp organinių molekulių yra vienas iš labiausiai paplitusių reiškinių gamtoje ir itin svarbus reiškinys sintetinėse konjuguotose medžiagose naudojamose organinės elektronikos taikymuose. Vienas iš ryškiausių gamtoje stebimų pavyzdžių yra fotosintezės procesas, kurio metu augalų fotojautriose struktūrose sugertų fotonų energija verčiama į elektrinį sužadinimą, kuris efektyviai perduodamas į fotosintezės reakcijos centrus ir konvertuojamas į cheminę energiją [5]. Verta atkreipti dėmesį, kad šviesos sugertis ir cheminės reakcijos vyksta skirtingų molekulių kompleksuose, turinčių išskirtinę paskirtį. Panašiu principu yra kuriami ir šiuolaikiniai organiniai optoelektronikos prietaisai, kurie įprastai sudaryti iš skirtingų funkcinių sluoksnių, siekiant padidinti prietaiso funkcionalumą ir našumą. Remiantis minėtu pavyzdžiu, galime pastebėti, jog norint pagerinti prietaisų veikimą ar išgauti naujas ir unikalias savybes, svarbu ne tik suprasti energijos pernašos procesus tarp identiškų organinių junginių (pvz: idealiame kristale), bet ir tarp skirtingų molekulių ar jų mišinių.

Daugiasluoksnė OLED struktūra sudaryta iš skirtingų konjuguotų molekulių sluoksnių/mišinių. Tokioje struktūroje iš prietaiso elektrodų injektuoti krūvininkai rekombinuoja plačiatarpame organinio junginio sluoksnyje, sudarydami singletines ir tripletines būsenas, o šios yra pernešamos į siauresnio draustinio juostos tarpo emisinį sluoksnį [6]. Ypač našūs prietaisai gaunami naudojant emisinį sluoksnį pasižymintį fosforescencija [7] ar šiluma aktyvuota uždelstą fluorescencija [8]. Energijos pernašos procesai singletinėms ir tripletinėms būsenoms skiriasi. Paprastai singletinių eksitonų energijos pernaša vyksta pikosekundinėje ar nanosekundinėje laiko skalėje, tuo tarpu tripletinių eksitonų energijos pernaša yra milisekundžių ar sekundžių eilės vyksmas [9]. Dažniausiai energijos pernašai aprašyti naudojami du pagrindiniai ir gerai išnagrinėti modeliai: Fiorsterio ir Deksterio.

Fiorsterio energijos pernašos modelis, dar gerai žinomas kaip fluorescencinė rezonansinė energijos pernaša (angl. k. *fluorescence resonant energy transfer – FRET*) remiasi tuo, kad molekulės tarp kurių vyksta energijos pernaša galime aproksimuoti, kaip dipolius, tarp kurių vyrauja toliveikė dipoline – dipoline sąveika. Vienas iš pagrindinių Fiorsterio energijos pernašos reikalavimų kylantis iš energijos tvermės dėsnio yra donoro spinduliuotės ir akceptorius sugerties spektrų sanklota. FRET mechanizmo energijos lygmenų schema pateikta 1 pav. Fiorsterio pernašos sparta aprašoma šia formule[10]:

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

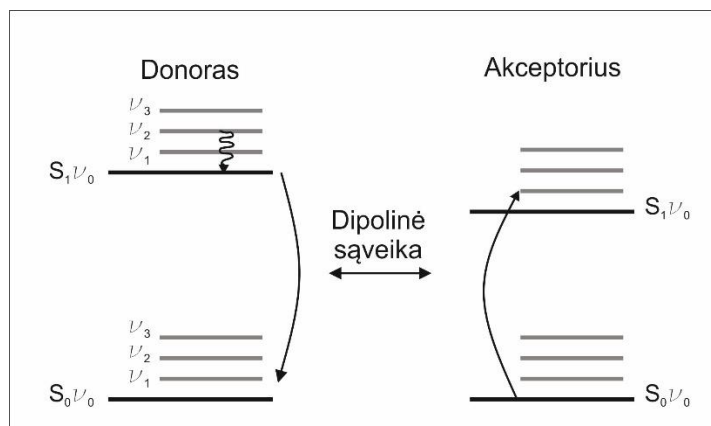
kur τ_D yra donoro fluorescencijos gyvavimo trukmė pamatuota kai nėra akceptorius molekulių, R_0 yra Fiorsterio spindulys ir R yra atstumas tarp donoro ir akceptorius molekulių [11]. Verta pastebėti, kad ši pernaša stipriai priklauso nuo atstumo tarp molekulių. Fiorsterio spindulys gali būti užrašomas[10]:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 \Phi_D}{128 \pi^5 N_A n^4} J \quad (2)$$

kur κ yra molekulių orientavimosi faktorius, N_A -Avogadro konstanta, n - lūžio rodiklis, Φ_D – donoro fluorescencijos kvantinis našumas, J – spektrinė sanklota, kurios išraiška [10]:

$$J = \int \frac{f_d(v) \varepsilon(v)}{v^4} dv \quad (3)$$

Čia f_d ir ε yra atitinkamai sunormuotas donoro fluorescencijos ir akceptorius sugerties spektrai, o v yra spinduliuotės dažnis. Taigi verta pastebėti, kad sanklotos integralas J leidžia įvertinti dipolinę-dipolinę sąveiką tarp donoro ir akceptorius eksperimentiškai išmatavus atitinkamus spinduliuotės ir sugerties spektrus.



1 pav. Fiorsterio energijos pernašos tarp donoro ir akceptorius principinė schema atvaizduota energijos lygmenų diagramoje.

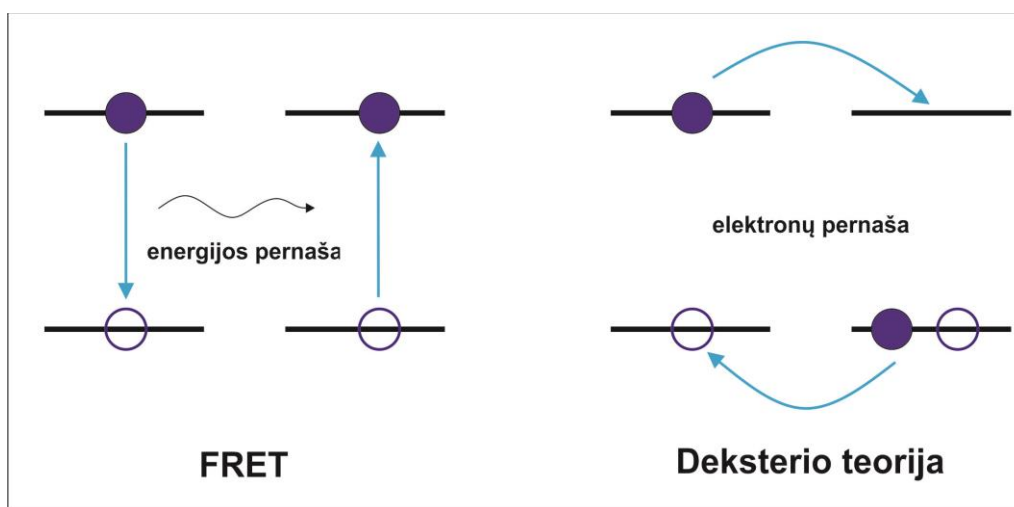
Visgi FRET modelis gerai aprašo sistemas, kur molekulės yra gan toli viena nuo kitos (~10 nm). Esant sąlygoms kai energijos pernašoje dalyvaujančios molekulės yra arti viena kitos arba gali tiesiogiai sąveikauti tarpusavyje ar per aplinkines molekules, FRET aprašymas gali neatspindėti realių rezultatų [12]. Nors FRET modelis tinkamas ir dažnai gerai aprašo net sudėtingas donorų ir akceptorius sistemas [12], tarpmolekuliniams atstumams esant ~1 nm eilės paprastai naudojamas Deksterio energijos pernašos modelis. Skirtingai nuo FRET modelio, kur energijos pernaša aprašoma remiantis Kulono sąveika, Deksterio modelis aprašomas remiantis kvantinės mechanikos lygtimis, o sąveika priklauso nuo erdvinės sanklotos tarp donoro ir akceptorius elektrono banginių funkcijų.

Kadangi minėtų banginių funkcijų sanklota mažėja eksponentiškai didinant atstumą tarp molekulių, Deksterio modeliu aprašoma energijos pernašos sparta yra jautresnė atstumui tarp molekulių nei FRET atveju, kur priklausomybė yra laipsninė [9]. Deksterio energijos pernašos sparta aprašoma [10]:

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

čia $Z^2 \sim \exp(-2R/L)$, E_D ir A_A yra sunormuoti spektrai atitinkamai donoro ir akceptoriaus, L yra Boro spindulys, kuris paprastai būna 0,1-0,2 nm.

Deksterio energijos pernaša yra koreliuotas dviejų elektronų mainų procesas, todėl yra leidžiama tripletinių sužadinių energijos pernaša be papildomo interkombinacinės konversijos poreikio priešingai nei FRET pernašos metu. Dėl pastarosios priežasties energijos pernaša tarp singletinių būsenų dažnai aprašoma remiantis Fiersterio teorija, o tripletinių būsenų energijos pernaša aprašoma remiantis Deksterio mechanizmu [11]. Optiškai sužadintus organinius junginius generuojami tik singletiniai eksitonai, todėl optiniuose tyrimuose naudojamas FRET teorinis modelis. Pagrindinis skirtumas tarp Deksterio ir Fiersterio mechanizmų pateiktas 2 pav.



2 pav. Kairėje – sužadimo pernaša remiantis energijos pernaša; dešinėje – sužadimo pernaša remiantis krūvio apsikeitimu. Adaptuota pagal [10].

1.2 Šiluma aktyvuojama uždelstoji fluorescencija.

Viena reikšmingiausių problemų, organinių šviestukų kūrimo raidoje buvo ta, kad dėl sukinių statistikos organiniuose junginiuose rekombinuojantys krūvininkai turi tris kartus didesnę tikimybę sudaryti tripletines būsenas nei singletines [13]. Iš minėtos fundamentinės savybės kyla didžiulis apribojimas, kuriant OLED prietaisus. Kadangi fluorescencija vyksta tik rekombinuojant singletiniams sužadiniams, kurie sudaro vos ketvirtadalį rekombinavusių porų, maksimalus išorinis

kvantinis našumas fluorescuojantiems šviestukams yra 5% (laikant, kad šviesos ištrūka yra 20%). Vienas iš sprendimų norint padidinti prietaiso vidinį kvantinį našumą yra panaudojimas ilgai gyvuojančių tripletinių būsenų. Tiesioginė spindulinė tripletinių būsenų rekombinacija, dar vadinama fosforescencija, naudojant elektrinį sužadinimą anksčiau stebėta tik žemose temperatūrose. Šiuolaikiniuose elektrofosforescenciniuose šviestukuose greitesnę spindulinę rekombinaciją ir tripletinių būsenų nepraradimą spinduliuotę gesinančiais kanalais lemia panaudojimas sunkaus atomo (pvz: iridžio) įterpiant jį į organinius junginius, taip stiprinant sukinio ir orbitos sąveiką, lemiančią greitesnę rekombinaciją. Šis metodas leido sukurti organinius elektroluminescencinius prietaisus su artimu 100% vidiniu kvantiniu našumu [14]. Pastaraisiais metais ypač susidomėta šiluma aktyvuota uždelstą fluorescencija (toliau TADF) organiniuose junginiuose, leidžiančia išnaudoti visus tripletinius sužadinimus. Tuo būdu užtikrinama spindulinė rekombinacija išvengiant brangių ar retų metalų organiniuose chromoforuose [8].

Efektyvi uždelstoji fluorescencija yra realizuojama paprastuose aromatiniuose junginiuose, užtikrinant tokią chromoforų struktūrą, kad energijos skirtumas (ΔE_{ST}) tarp žemiausių sužadintų singletinių ir tripletinių būsenų būtų ypač mažas. Įprastuose organinėse struktūrose šis energijų skirtumas yra $\sim 0,5-1,0$ eV, tačiau įgalinus cheminės inžinerijos metodus galima parinkti tokią molekulės struktūrą, kad $\Delta E_{ST} < 100$ meV. Taigi šioje sistemoje, dėl siaurio ΔE_{ST} tripletiniai sužadinimai gali būti aktyvuoti aplinkos terminės energijos $k_B T$ (k_B – Boltzmano konstanta), kuri kambario temperatūroje yra 25,7 meV ir įveikti barjerą tarp tripletinių ir singletinių būsenų. Pastarasis procesas dar vadinamas atgaline interkombinacine konversija (toliau sutrumpintai RISC). Šio proceso sparta aprašoma formule [8]:

$$k_{RISC} = \frac{k_{pFL} k_{dFL} \Phi_{dFL}}{k_{ISC} \Phi_{pFL}} \quad (5)$$

kur k_{pFL} ir k_{dFL} - atitinkamai tiesioginės ir uždelstosios spartos konstantos, k_{ISC} – interkombinacinės konversijos spartos konstanta, o Φ_{dFL} ir Φ_{pFL} uždelstosios ir pradinės fluorescencijos kvantiniai našumai. Verta pastebėti, jog RISC proceso metu iš tripletų į singletus perėję sužadinimai rekombinuoja ir prisideda prie bendro fluorescencijos spektro, tačiau su ilgesne gyvavimo trukme. Dėl minėtos priežasties TADF spinduolių gesimo kinetikoje stebimos kelios komponentės sudarytos iš greitų arba pradinių (angl. k. *prompt*) ir lėtų arba uždelstų (angl. k. *delayed*) rekombinacijos procesų. Siekiant užtikrinti efektyvų RISC procesą itin svarbi sukinio konversija tarp tripletinių ir singletinių būsenų, kurių maišymosi koeficientas yra apibrėžiamas [8], [15]:

$$\lambda \propto \frac{H_{SO}}{\Delta E_{ST}} \quad (6)$$

lygtyje H_{SO} – parametras apibūdinantis sukinio-orbitos sąveiką. Pastebime, kad norint pasiekti kuo efektyvesnę RISC privalome arba mažinti energijos skirtumą tarp tripletinių ir singletinių būsenų arba didinti sukinio-orbitos sąveiką [16]. Mažas ΔE_{ST} organiniuose junginiuose pasiekiamas užtikrinant silpną sanklotą tarp HOMO ir LUMO būsenų banginių funkcijų [15]. Pastaroji sąlyga įgyvendinama dviem būdais: parenkant erdvine sąsuka pasižyminčius ar stambius junginius, kuriuose minėtos būsenos atskiriamos arba naudojama donorinė-akceptorinė sistema [17]. Tokia sistema sudaryta iš elektronų donorų ir elektronų akceptorių fragmentų, tarp kurių vyksta vidumolekulinė krūvio pernaša (angl. k. *intramolecular charge transfer, ICT*) [18].

Viena iš pagrindinių TADF molekulių problemų yra tai, kad sunku realizuoti medžiagas, kurios pasižymėtų siauru ΔE_{ST} ir aukštu spinduliuotės kvantiniu našumu, nes šios dvi savybės iš principo prieštarauja viena kitai. Nors efektyvūs TADF spinduoliai yra pademonstruoti mėlynoje ir žalioje spektro srityse [19], raudonoje ir artimoje IR srityje (λ_{max} nuo 650 iki 750 nm) jie yra itin reti ir mažai ištirti [4]. Tokios medžiagos turi pasižymėti pakankamai ilga konjuguota π elektronų sistema sudaryta iš kintančių viengubų ir dvigubų(ar trigubų) jungčių, kad suformuotų pakankamai siaurą draustinį juostos tarpą. Taip pat atsižvelgiant į TADF molekulių formavimo principus tokia raudono TADF spinduolio sistema paprastai būna lanksti, o tai lemia nespindulinių kanalų atsiradimą ir mažą spinduliuotės našumą didinant molekulių koncentraciją. Nepageidaujami agregacijos sukelti procesai yra mažinami legiruojant TADF spinduolius į didesnio draustinio juostos tarpo organinius junginius, kurie efektyviai gali pernešti sužadavimo energiją į spindulinius centrus [19].

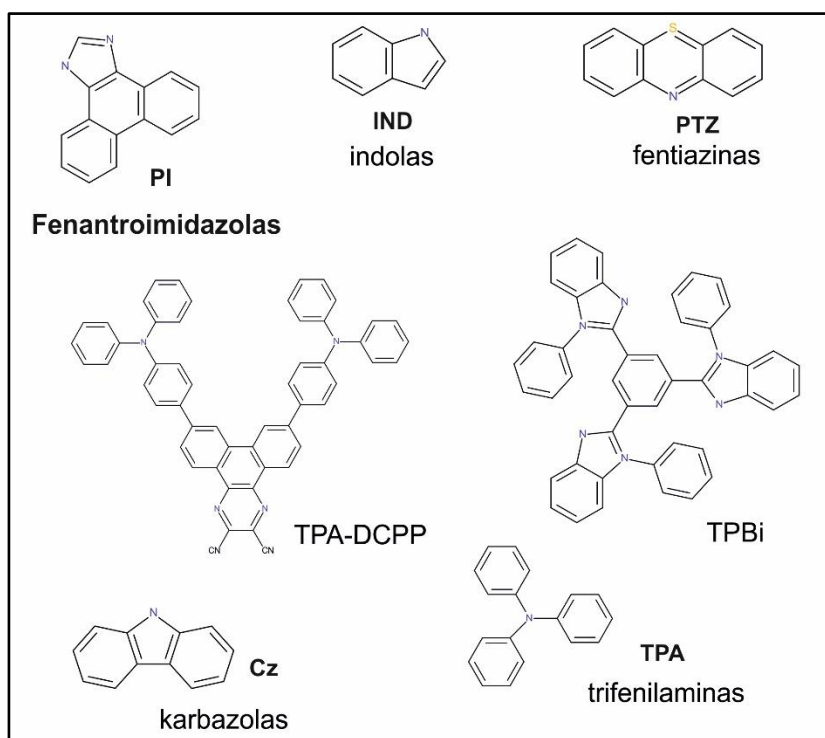
1.3 Fenantroimidazolo darinių savybės ir taikymas organiniuose šviestukuose.

Fenantroimidazolo fragmentas pasižymi standžia ir plokščia struktūra ir yra efektyvus spinduolis mėlynoje-violetinėje spektro dalyje [20]. Skirtinguose fenantroimidazolo junginiuose krūvio pernašos savybės labai priklauso nuo likusios molekulės struktūros. Dėl dviejų azoto atomų esančių imidazolo žiede: fenantroimidazolo pakaitas sujungtas su stipresniu donoriniu pakaitu molekulėje gali pasižymėti silpnomis elektronų akceptorinėmis savybėmis ir priešingu atveju gali pasižymėti silpnomis donorinėmis savybėmis [21]. Nors fenantroimidazolo dariniai efektyviai naudojami organiniuose jutikliuose aptikti metalus, tokius kaip geležis [22] ar cheminiai aplinkai jautriuose fluorescenciniuose žymekliuose aptikti vandenilio sulfidą gyvoje ląstelėse [23], pastebimas vis didesnis susidomėjimas šia medžiaga OLED gamyboje. Naudojant fenantroimidazolo junginius OLED struktūroje norima pasiekti aukštą spindulinį našumą, stabilias šilumines savybes ir subalansuotą krūvininkų judėjimą. Fenantroimidazolo junginiai kartu su karbazolo fragmentais naudojami kaip tripletinių spinduolių matricos [24], taip pat pademonstruotos fenantroimidazolo

molekulių geros elektronų pernašos, skylių blokuojančios savybės bei efektyvi spinduliuotė mėlynoje spektro dalyje [25]. Jungiant šiuos fragmentus su kitais elektronų donoriniais arba elektronų akceptoriniais pakaitais formuojamos molekulės, kuriose gali pasireikšti krūvio pernašos mechanizmai molekulės viduje, leidžiantys pasiekti aukštesnę OLED išorinį kvantinį našumą. Ypač patraukliomis savybėmis pasižymi fenantroimidazolo dariniai ir metalo kompleksai, kurie demonstruoja bipolines krūvio pernašos savybes, palengvinančias OLED struktūros optimizaciją [26], [24]. Dėl didelio draustinio juostos tarpo fenantroimidazolo fragmentai dažnai naudojami kaip energijos pernašos matricos tiek žaliems, tiek raudoniems spinduoliams [27]. Literatūroje skelbiami našūs raudoni fosforescenciniai šviestukai (EQE = 15,8%), naudojantys fenantroimidazolo fragmentus OLED struktūroje energijos pernašai [28], leidžia spėti, jog panašūs fragmentai efektyviai perduotų energiją ir į raudoną TADF spinduolį. Naujas darinys suteiktų svarbių išvalgų energijos pernašos procesams kuriant naujos kartos mažai ištirtus raudonus TADF šviestukus.

2 TYRIMO OBJEKTAI

Šiame darbe buvo tirti fluorescenciniai junginiai, susintetinti prof. S. Grigalevičiaus vadovaujamoje mokslinių tyrimų grupėje, Kauno technologijos universitete, Polimerų chemijos ir technologijų fakultete. Pagrindiniai fragmentai iš kurių sudarytos tiriamosios molekulės atvaizduoti 3 pav. Molekulių cheminės struktūros pateiktos 1 lentelėje. Taip pat darbe naudotos komerciškai prieinamos medžiagos: TPBi ir TPA-DCPP (atitinkamai įsigyta iš Sigma-Aldrich ir Lumtec). Šių medžiagų struktūros pateiktos 3 pav. TPBi yra komercinė medžiaga ypač dažnai naudojamas OLED struktūroje kaip elektronus pernešantis sluoksnis arba kaip matrica spinduoliui [19]. TPA-DCPP yra TADF spinduolis efektyviai spinduliuojantis raudonoje spektro dalyje. Ši medžiaga sudaryta iš difenilamino (DPA) fragmento sujungto su 2,3-dicianopirazine (DCPP) panaudojant fenilo žiedus kaip π -konjuguotą tiltelį. Gauta molekulės struktūra yra V-formos ir atitinka D- π -A- π -D konfigūraciją, kurioje DPA yra elektronų donoras (D), o DCPP molekulė yra elektronų akceptorius (A).

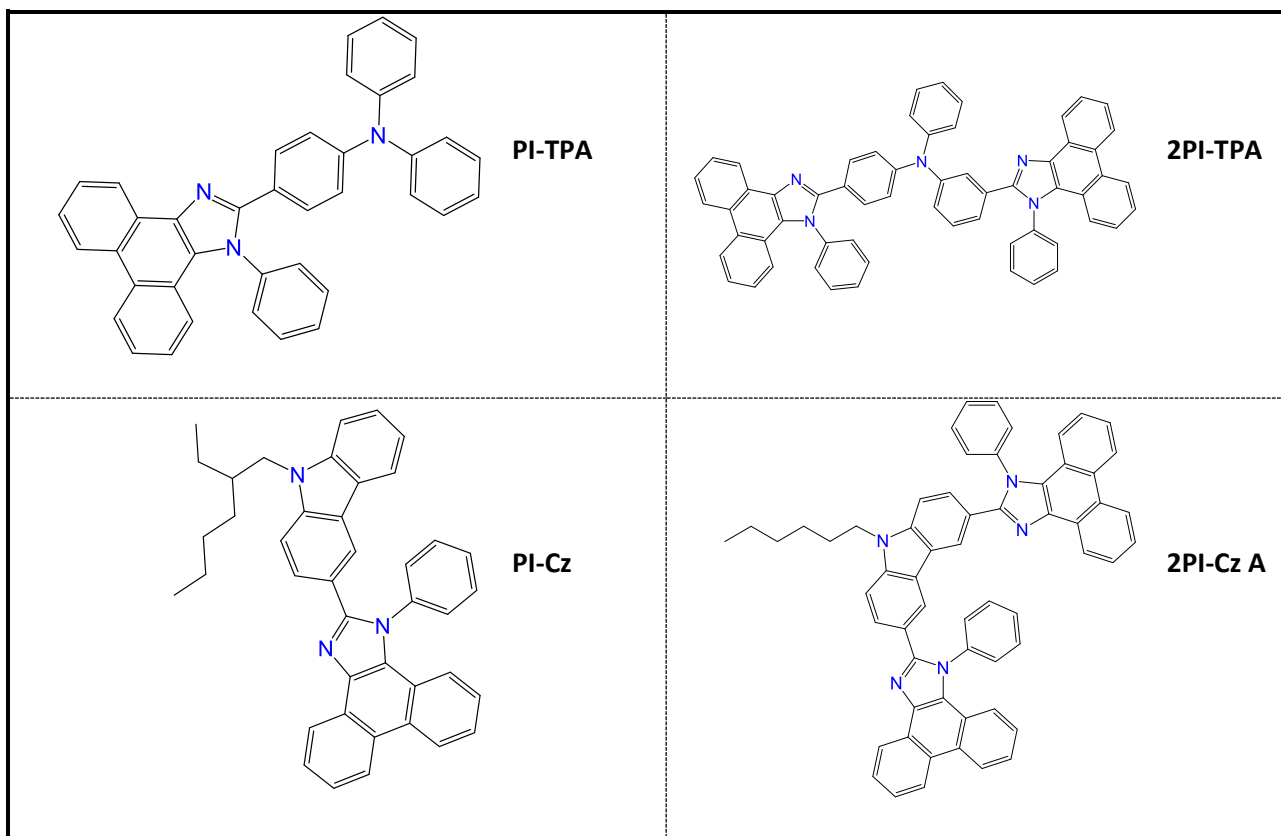


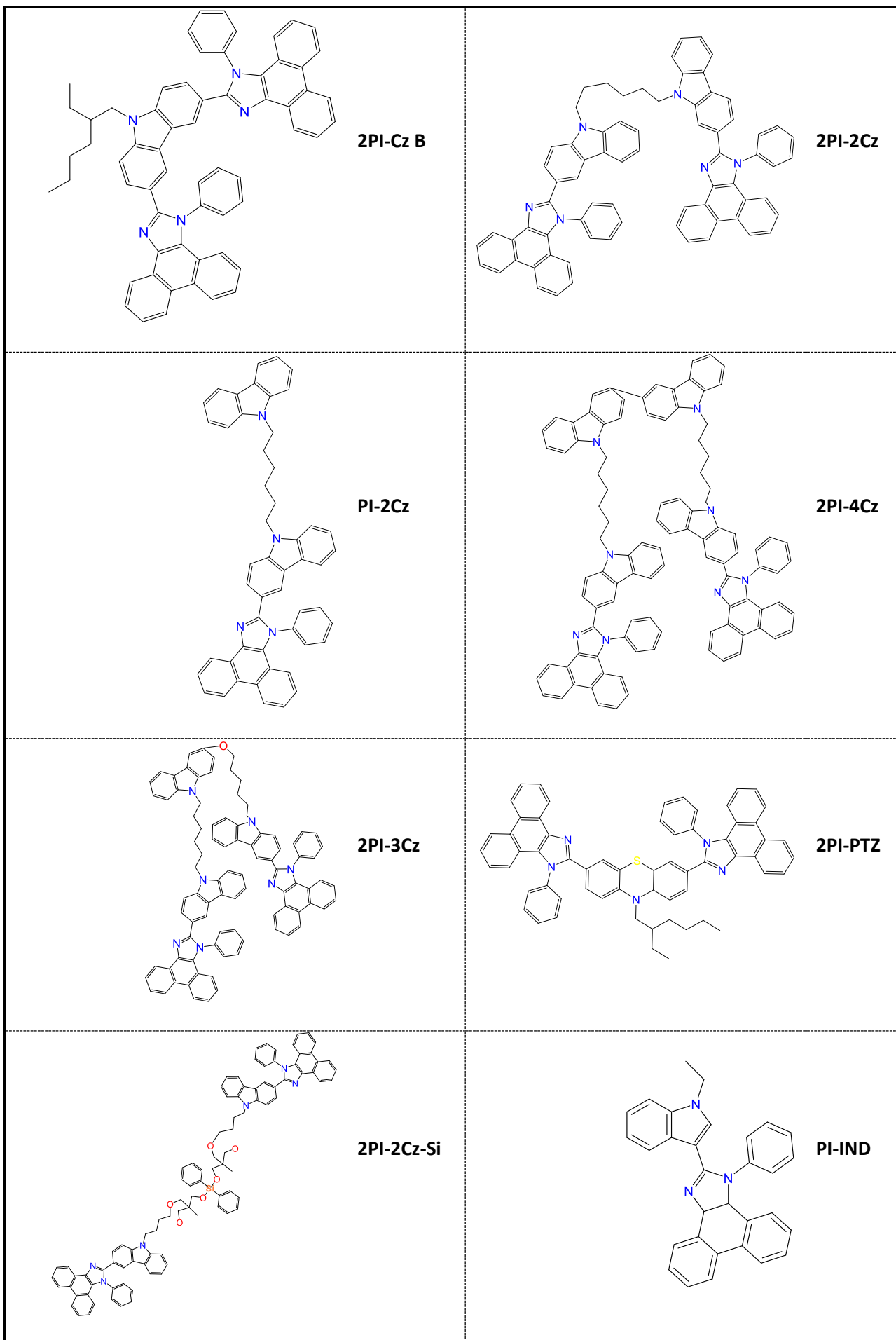
3 pav. Darbe minimi organinių junginių fragmentai, jų trumpiniai ir naudojamos komerciškai prieinamos medžiagos (TADF raudonas spinduolis TPA-DCPP ir fluorescencinis mėlynas spinduolis TPBi).

Siekiant detaliai išsiaiškinti susintetintų molekulių liuminescencines savybes, skirtingų pakaitų įtaką junginių fotofizikinėms savybėms bei įvertinti fenantroimidazolo darinių tinkamumą energijos pernašai, matricos-spinduolio struktūroje buvo suformuoti šie bandiniai:

- Iš stipriai praskiesto tirpalo (10^{-5} mol/l) ant besisukančio stiklinio padėklo suformuoti ploni medžiagų sluoksniai, siekiant nustatyti skirtingų pakaitų įtaką junginių fluorescencijos ir sugerties spektrams;
- ant besisukančio stiklinio padėklo liejimo būdu suformuoti gryną medžiagų sluoksniai, siekiant išaiškinti agregacijos įtaką junginių fluorescencinėms savybėms;
- liejimo būdu pagaminti bandiniai maža koncentracija disperguojant tiriamąsias molekules kieto polimero aplinkoje, siekiant nustatyti spinduolių fotofizikines savybes žemose temperatūrose stipriai apribojant molekulės virpesius;
- inertinėje aplinkoje ant besisukančio stiklinio padėklo paruošti fenantroimidazolo junginių sluoksniai su skirtinga TADF spinduolio koncentracija (nuo 0,1 iki 50%), siekiant įvertinti optinio sužadavimo energijos pernašos efektyvumą.

1 lentelė. Darbo metu tirti fenantroimidazolo junginiai ir jų kodiniai pavadinimai.





3 EKSPERIMENTO METODIKOS

3.1 Sugerties ir fluorescencijos spektrų matavimas.

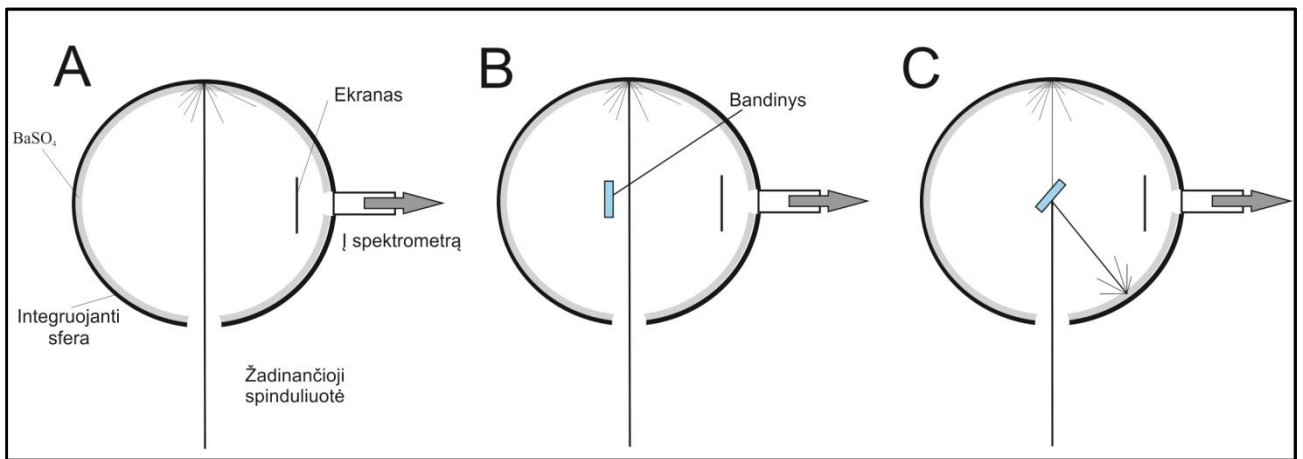
Sugerties spektrai buvo matuojami UV-VIS-NIR *Lambda 950 (Perkin-Elmer)* spektrometru. Atliktuose matavimuose naudoti praskiesti 10^{-5} mol/l molekulių tirpalai patalpinti kvarcinėse kiuvetėse ir ploni organinių junginių sluoksniai paruošti liejimo ant besisukančio padėklo būdu. Sugerties spektro matavimai atlikti registruojant kritusios ir praėjusios pro bandinį monochromatinės spinduliuotės pokytį. Molekulių sugerties savybės tirtos naudojant monochromatinės spinduliuotės šaltinius: deuterio (UV sričiai) ir volframo (VIS-NIR diapazonas). Tiriamųjų objektų fluorescencijos spektrai buvo gaunami juos žadinant plataus spektro ksenono lempa sujungta su monochromatoriumi taip išskiriant norimos žadinančios spinduliuotės bangos ilgį. Jis buvo parenkamas taip, kad atitiktų bandinių sugerties spektro maksimumą. Tiriamųjų objektų fluorescencija registruota šviesolaidiniu CCD spektrometru *PMA-11 (Hamamatsu)*.

3.2 Kvantinio našumo įvertinimo metodika.

Fluorescencijos absoliutinis kvantinis našumas (Φ_{FL}), parodantis išspinduliuotų ir sugertų fotonų skaičiaus santykį, buvo nustatomas naudojant integruojančią sferą (Sphere Optics) [29]. Integruojančios sferos vidinis paviršius padengtas bario sulfatu ($BaSO_4$), kuris plačioje spektrinėje dalyje (350-1000 nm) difuziškai atspindi beveik 100% krentančios spinduliuotės. Difuziškai išsklaidyti fotonai sferos viduje lemia homogenišką spinduliuotės pasiskirstymą nepriklausomą nuo atspindžio kampo. Minėta savybė lemia tai, kad bet kuriame sferos paviršiaus taške fotonų srauto intensyvumas yra vienodas. Prie sferos sienelės esančios angos per šviesolaidį į spektrometrą (*Hamamatsu*) patenkančios liuminescencijos dalis yra proporcinga visai bandinio liuminescencijai. Pastaroji spinduliuotės dalis spektrometre yra išsklaidoma monochromatoriuje ir registruojama fotodetektoriuje.

Visų pirma bandinys talpinamas į integruojančios sferos centrą. Jo fluorescencija per įėjimo plyšį žadinama pro monochromatorių praėjusia norimo bangos ilgio spinduliuote. Vieną kartą atsispindėjusių (tiesioginių) nuo bandinio ar sferos sienelių fotonų blokavimui yra naudojamas $BaSO_4$ ekranas, statomas prieš surinkimo sistemą (šviesolaidį). Atliekami trys matavimai fluorescencijos Φ_{FL} vertei nustatyti. Kiekvieno iš matavimų konfigūracija parodyta 4 pav. Išmatavus spektrus visose konfigūracijose, absoliutiniam kvantiniam našumui nustatyti naudojama (7) išraiška,

$$\Phi_{FL} = \frac{P_C - (1 - A)P_B}{L_A A}, \quad (7)$$



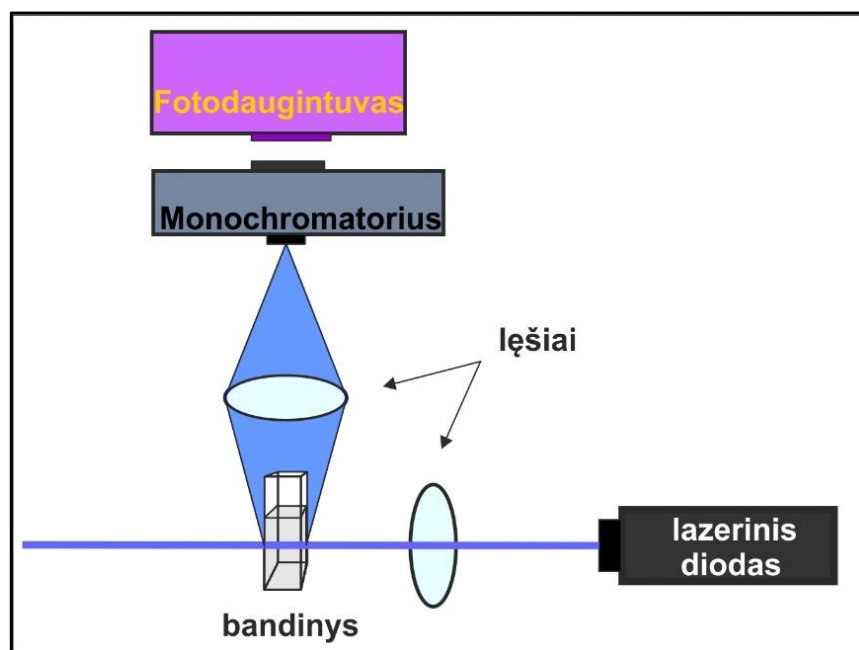
4 pav. Atvaizduotos trys konfigūracijos naudojamos absoliutiniam kvantiniam našumui nustatyti. A konfigūracijoje į detektorių patenka erdvėje suintegruota žadinančioji spinduliuotė kai bandinio sferoje nėra. B konfigūracijoje bandinys yra sferoje, bet ne jos centre, todėl bandinį žadina tik difuziškai išsklaidyta žadinančio šaltinio spinduliuotė. C konfigūracijoje bandinys įstatomas į sferos centrą, taigi į spektrometrą patenka sužadinto bandinio spinduliuotė ir žadinančios šviesos spektrų suma.

kur $A = 1 - \frac{L_C}{L_B}$, L_A , L_B ir L_C – žadinančio signalo spektro integralinė vertė A, B ir C konfigūracijose, P_B ir P_C – tiriamojo bandinio fluorescencijos spektro integralinė vertė B ir C konfigūracijose.

Dėl eksperimento metu pasireiškiančios reabsorbcijos, atliekama bandinio fluorescencijos spektro korekcija, pagal jo fluorescencijos spektrą, pamatuotą bandiniui esant sferos išorėje. Φ_{FL} nustatymo korektiškumui užtikrinti pirmiausia buvo naudojamas žinomo Φ_{FL} chinino sulfato tirpalas (etalonas) ir tik vėliau analogiškai matuojami tiriamieji bandiniai. Visų matavimų duomenys apdoroti, ir absoliutinė fluorescencijos kvantinio našumo vertė nustatyta programiniu paketu *Origin Pro* (ver. 9.0).

3.3 Fluorescencijos gesimo trukmių matavimas.

Fluorescencijos gesimo trukmės buvo matuojamos laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu (ang. k. *time correlated single photon counting, TCSPC*). Šio metodo principinė schema pateikta 5 pav. Lazeriniu diodu sužadinus tiriamąjį bandinį, jis po tam tikro laiko intervalo ($\Delta\tau$) išspinduliuoja fotoną. Sužadinus junginį pakartotinai daugeliu lazerio impulsų (daug kartų išmatavus $\Delta\tau$), gautos vertės pasiskirsto laike. Eksperimentiškai laiko intervalas tarp sužadavimo ir relaksacijos yra išmatuojamas naudojant laiko įtampas amplitudę keitiklį.



5 pav. Fluorescencijos gesimo trukmių matavimo laike koreliuotų pavienių fotonų metodu supaprastinta schema.

Puslaidininkinis lazerinis diodas su tam tikru pasikartojančiu dažniu siunčia sužadavimo šviesos impulsus į bandinį kartu perduodamas sinchronizacijos signalą laiko-įtampos keitikliui. Po sužadavimo tiriamosios molekulės išspinduliuoja mažesnės energijos fotoną, nei sužadavimo šaltinio. Išsklaidyta žadinimo šaltinio šviesa nuo fluorescencijos signalo atskiriama monochromatoriumi, o fluorescencijos fotonai nukreipiami į jautrų fotodaugintuvą. Užfiksuotas fotonas sustabdo laiko-įtampos keitiklį, gauta įtampos vertė patenka į daugiakanalį analizatorių, kuris gautus duomenis sumuoja atitinkamuose kanaluose. Kiekviena įtampos vertė atitinka laiką tarp lazerio impulso pradžios ir užfiksuoto pirmo fluorescencijos fotono. Sužadinus bandinį daugeliu lazerio impulsų, gaunamas laikinis fluorescencijos kinetikos pasiskirstymas – formuojama fluorescencijos gesimo histograma. Eksperimentas atliekamas tol, kol registruotų fotonų maksimumo vertė pasiekia kiek norima didelį skaičių (šiam darbe tai 10^4). Norint korektiškai atlikti matavimą, svarbu, kad registruojamos spinduliuotės intensyvumas sudarytų 1-5% žadinančios spinduliuotės, nes esant didesniai intensyvumui, vieno sužadavimo intervalo metu į detektorius patektų daugiau nei vienas fotonas, o tai iškreiptų rezultatus.

Surinktų duomenų analizė yra atliekama remiantis tuo, kad sužadintos molekulės fotono išspinduliavimas yra atsitiktinis vyksmas. Dėl šios priežasties fluorescencijos intensyvumo kitimas gali būti aprašomas eksponentiniu dėsnio:

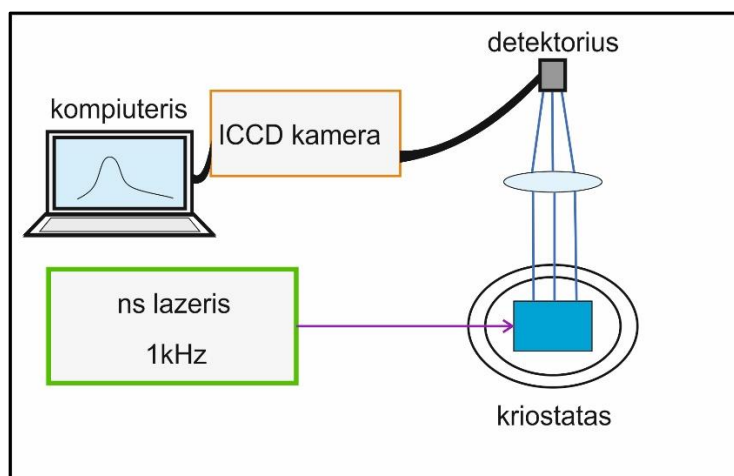
$$n(t) = Ae^{-t/\tau}. \quad (8)$$

Čia n – fotonų skaičius, A – pradinė vertė, τ – gesimo trukmė, per kurią spinduliuotės intensyvumas sumažėja e kartų. Priklausomai nuo medžiagos, fluorescencijos gesimas gali būti kelių eksponenčių

suma. Tokiu atveju be gesimo trukmių τ svarbu žinoti ir atitinkamų eksponenčių santykinę indėlį. Kadangi organinių spindulių fluorescencijos gesimas yra labai greitas procesas (~1-10ns) ir artimas žadinamo impulso trukmei, būtina išmatuoti žadinančio impulso gesimo histogramą ir atlikti dviejų kreivių (aparatinės funkcijos ir fluorescencijos) dekonvoliuciją. Išmatuoti duomenys apdorojami ir fluorescencijos gesimo trukmės apskaičiuojamos programiniu paketu *Matlab*.

3.4 Liuminescencijos tyrimai žemose temperatūrose.

Tiriamąjį bandinio fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai skysto azoto temperatūroje (77K) nustatyti naudojant sustiprinto intensyvumo kamerą su laikine delsa (ICCD) *Andor iStar*. Principinė eksperimento schema pateikta 6 pav. Bandinių žadinimui naudojamas derinamas nanosekundinis lazeris (*Ekspla NT200*), kurio impulso trukmė yra 2 ns, o pasikartojimo dažnis 1 kHz. Žadinančioji spinduliuotė parenkama taip, kad atitiktų bandinio sugerties smailės vertę. Žemoms temperatūroms pasiekti naudojamas kriostatas - *Oxford instruments Optistat*. Pirmiausia gerai išvakuumuojama išorinė kriostato kamera (iki 10^{-5} mbar). Siekiant pašalinti deguonį bandinį patalpinus į kriostatą taip pat išvakuumuojama ir bandinio kamera, o vėliau į ją įleidžiamos azoto dujos ir sukuriama inertinė aplinka. Kriostatas užpildomas skystu azotu ir kontroliuojamai temperatūra nuleidžiama iki 77K. Sužadinto bandinio liuminescencija yra surenkama optinių elementų pagalba ir registruojama. Pagrindinis ICCD kameros privalumas yra tai, kad galime valdyti renkamo signalo optinį langą ir stiprinimą. Registruojamo lango keitimas leidžia selektyviai išskirti laiko skalėje mus dominančius procesus, o signalo stiprinimas leidžia matuoti net ir itin silpnus signalus. Bandinio fluorescencija matuojama nustačius trumpą registravimo langą. Išmatavus fluorescenciją optinis langas yra didinamas tol, kol intensyvi fluorescencija užgęsta. Žinant fluorescencijos gyvavimo trukmę spinduliuotės registracijos langas yra užvėlinamas ir praplečiamas siekiant išmatuoti ilgiau gyvuojantį, ženkliai silpnesnį fosforescencijos signalą.

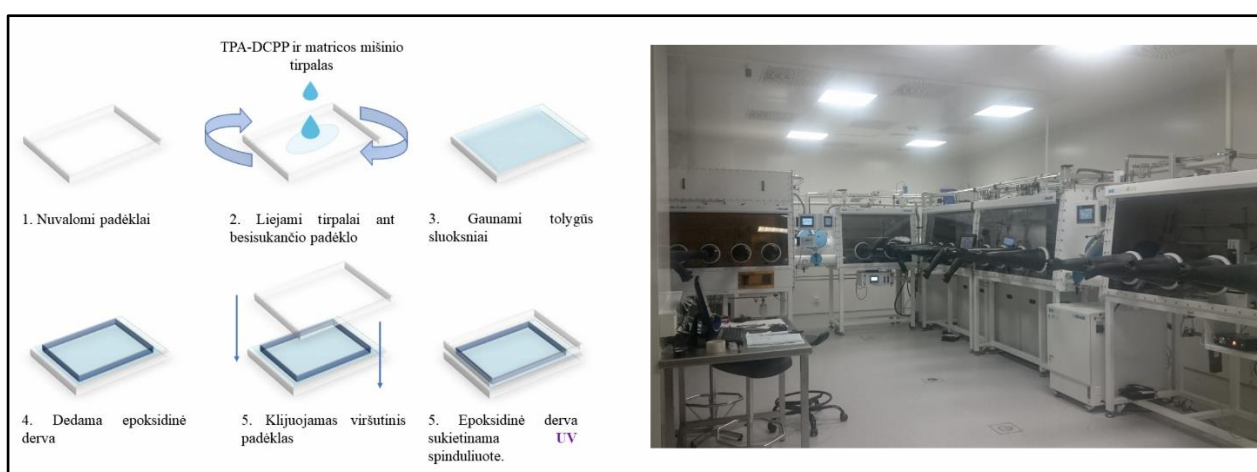


6 pav. Supaprastintas pagrindinių elementų išdėstymas atliekant liuminescencijos tyrimus skysto azoto temperatūroje.

3.5 Bandinių paruošimas energijos pernašos tyrimam.

Tyrimo metu siekta įvertinti fenantroimidazolo junginių tinkamumą energijos perdavimui į žemesnės draustinės juostos tarpo raudoną TADF spinduolį. Tam tikslui paruošti fenantroimidazolo junginių sluoksniai, kuriuose skirtinga masės dalimi legiruotos TPA-DCPP molekulės veikia kaip spinduliniai centrai. Kadangi parinktas spinduolis TPA-DCPP pasižymi efektyvia šiluma aktyvuota uždelstą fluorescencija, bandiniai buvo ruošiami inertinėje (azoto dujų) terpėje, VU FNI švariose patalpose. Inertinė aplinka bandinių ruošimui reikalinga tam, kad apsaugotų organinius junginius nuo žalingo deguonies O₂ poveikio. Kadangi atmosferoje esantis deguonis egzistuoja tripletinėje būsenoje, kurios energija mažesnė nei TADF medžiagų, tripletiniai sužadainimai TADF medžiagoje perbėga į deguonies tripletinį lygmenį ir tuo būdu gesina sužadainimą. Dėl minėtos priežasties deguonis mažina RISC mechanizmo efektyvumą.

Bendra bandinių paruošimo schema pateikta 7 pav. Gamyboje naudoti stiklo padėklai, kurie pirmiausia buvo merkami į dezinfekuojantį koncentruotą muilo tirpalą ir laikomi 80 °C laipsnių temperatūroje ultragarsinėje vonelėje. Vėliau padėklai buvo skalaujami naudojant distiliuotą vandenį ir merkami į acetono tirpiklį bei kruopščiai nuvalomi izopropanolio tirpikliu. Padėklai džiovinti pučiant azoto dujas bei kaitinami UV-ozono aplinkoje 20 minučių. Tiriamieji fenantroimidazolo junginiai buvo maišomi su TPA-DCPP junginiu suformuojant skirtingos koncentracijos masės atžvilgiu (0,1-50 %) tirpalus. Minėtas mišinys lietas ant besisukančio padėklo 1500 aps./min greičiu, 60 sekundžių azoto aplinkoje, galutinai suformuojant matricos-spinduolio (angl. k. *guest-host*) struktūros sluoksnius, kurių storis ~100nm. Paruošti bandiniai buvo įkapsuliuojami skaidriu stiklo padėklu naudojant epoksidinę dervą, taip apsaugant suformuotas struktūras nuo aplinkos poveikio.



7 pav. Optinio sužadainimo energijos pernašos tyrimui naudotų bandinių paruošimo schema (kairėje) ir VU FNI švarių patalpų laboratorija (dešinėje), kurioje buvo ruošiami bandiniai.

4 EKSPERIMENTO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

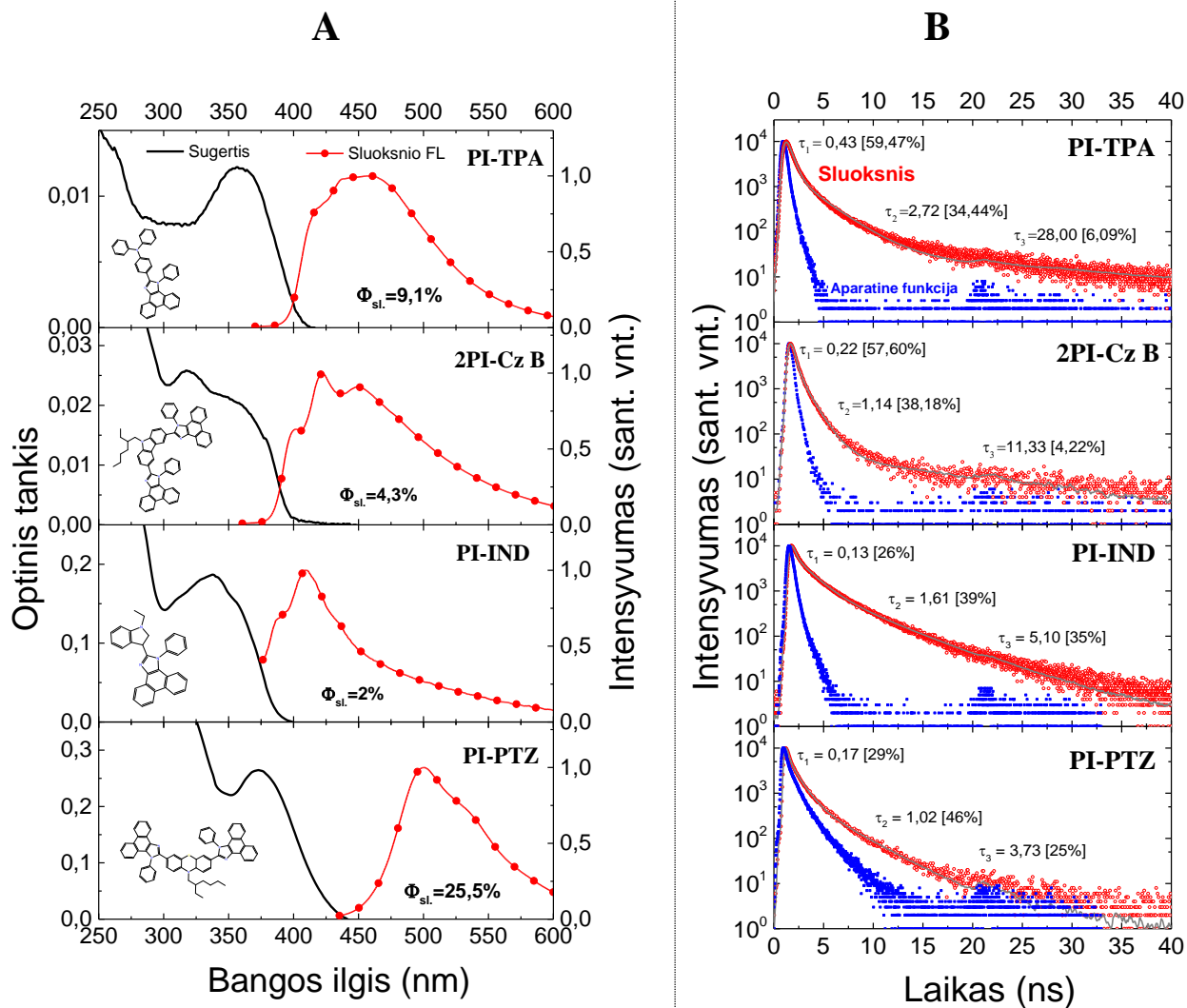
4.1 Pagrindinės tirtų junginių fotofizikinės savybės.

Darbo metu pirmiausia siekta iširti naujų fenantroimidazolo (**PI**) junginių pagrindines liuminescencines savybes. Kokybiškam šių savybių tyrimui pirmiausia siekta nustatyti sugerties spektrus visiems junginiams. Pagaminti stipriai praskiesti **PI** darinių tirpalai, kurie ant paruošto stiklinio padėklo buvo palieti liejimo ant besisukančio padėklo metodu, padengiant ploną ir tolygų grynos medžiagos sluoksnį. Naudojant mažas tirpalų koncentracijas ($< 10^{-5}$ mol/l) siekta užtikrinti gerą medžiagų tirpumą bei gauti pakankamai mažą bandinių storį sugerties spektrų pralaidumo matavimui. Ploni bandiniai taip pat buvo reikalingi siekiant įvertinti molekulių sugerties savybes panašiomis sąlygomis kaip OLED prietaiso struktūroje, kurioje emisinio sluoksnio storis įprastai būna apie 50nm. Išmatuoti gryną medžiagų sluoksnių, turinčių skirtingus fragmentus sugerties spektrai atidėti 8 pav. Visų tyrime tirtų matricių pagrindinės liuminescencinės savybės apibendrintos 2 lentelėje.

2 lentelė. Tirtų matricių grynų sluoksnių pagrindinės optinės savybės. λ_{sug} – fluorescencijos sugerties maksimumas; λ_{FL} – fluorescencijos spektro smailės bangos ilgis; Φ_{FL} – fluorescencijos kvantinis našumas; τ_{avg} – vidutinė fluorescencijos gyvavimo trukmė.

Matrica	λ_{sug} [nm]	λ_{FL} [nm]	Φ_{FL} [%]	τ_{avg} [ns]
2PI-PTZ	375	500	25.0	1.45
PI-TPA	355	457	9.1	2.86
2PI-2Cz-Si	330	415	9.0	3.66
2PI-TPA	375	457	5.4	2.90
2PI-Cz B	350	422	4.3	1.01
2PI-Cz A	350	452	3.5	2.90
2PI-2Cz	388	415	2.7	0.70
PI-Cz	329	435	2.7	1.04
PI-IND	338	410	2.0	2.45
2PI-3Cz	375	410	1.1	0.38
2PI-4Cz	375	390	1.0	1.40
PI-2Cz	350	410	0.5	0.67
TPBi	320	378	1.0	1.72

Tyrime nagrinėjami fenantroimidazolo sluoksniai sugeria ultravioletinę (toliau UV) spinduliuotę (nuo 329nm iki 388 nm), todėl kaip tikėtasi pasižymi labai plačiu draustinės juostos tarpu. Agreguotoje būsenoje sugerties juostos išplitusios, neturi ryškių virpesinių pakartojimų. Remiantis molekulių sugerties spektrais, medžiagų sluoksnių liuminescencinės savybės buvo tiriamos žadinant bandinius UV spinduliuote, atitinkančią mažiausios energijos sugerties spektro smailės maksimumą. Šiuo būdu nustatyti medžiagų liuminescencijos spektrai, našumai ir gesimo kinetikos.

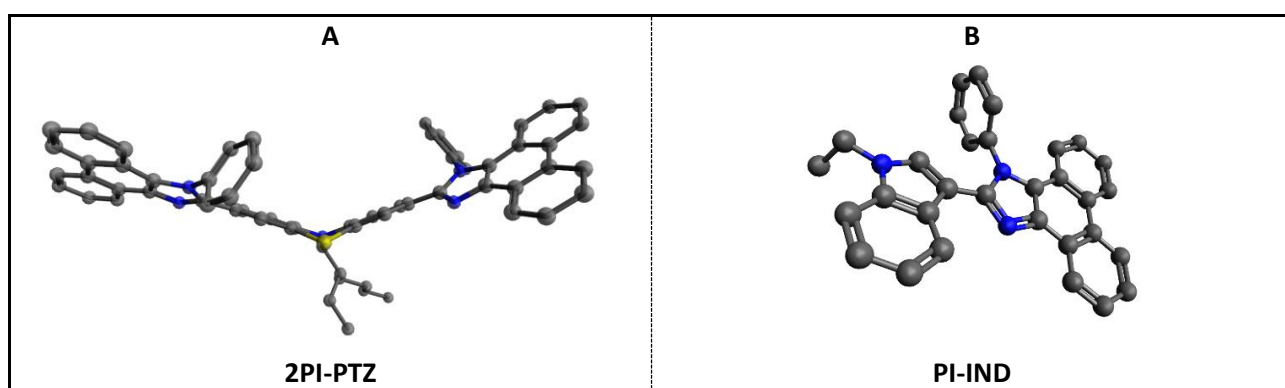


8 pav. Darbe tirtų naujų fenantroimidazolo darinių grynų sluoksnių pagrindinės optinės savybės. **A** dalyje pateikti sluoksnių sugerties spektrai (juoda linija) ir fluorescencijos spektrai (raudona kreivė su apskritimo simboliu). Taip pat atidėtos atitinkamos molekulių formulės ir sluoksnių fluorescencijos kvantiniai našumai. **B** dalyje atidėtos sluoksnių fluorescencijos gesimo kinetikos (raudoni taškai) bei atitinkamos apskaičiuotos santykinės gyvavimo trukmės. Pilka linija pateikta sutapatinta gesimo kreivė.

Bandinių fluorescencijos spektro kreivės maksimumas **PI** junginiams kito nuo 390 iki 500nm, priklausomai nuo molekulės konjugacijos ilgio. Trumpiausia konjugacija pasižymėjo **PI-Cz** ir **PI-IND** molekulės turinčios po vieną karbazolo ir indolo pakaitą. Neskaitant **PI-TPA** junginio, priešingai nei sugerties spektruose, **PI** junginių fluorescencija pasižymi virpesine struktūra, stebimi vienodi atstumai tarp emisijos smailių. Virpesine struktūra dažnai siejama su spinduline rekombinacija iš vienodos konfigūracijos būsenų. **PI-TPA** medžiagoje fluorescencijos spektras išplitęs, o tai dažniausiai siejama su amorfinių sluoksnių struktūrine netvarka. Nors molekulėms būdinga fluorescencija stebima trumpabangiam luminescencijos krašte, ilgabangiam spektro

diapazone galime pastebėti plačias eksimerines būsenas, kurios susidaro dėl molekulių agregacijos [30].

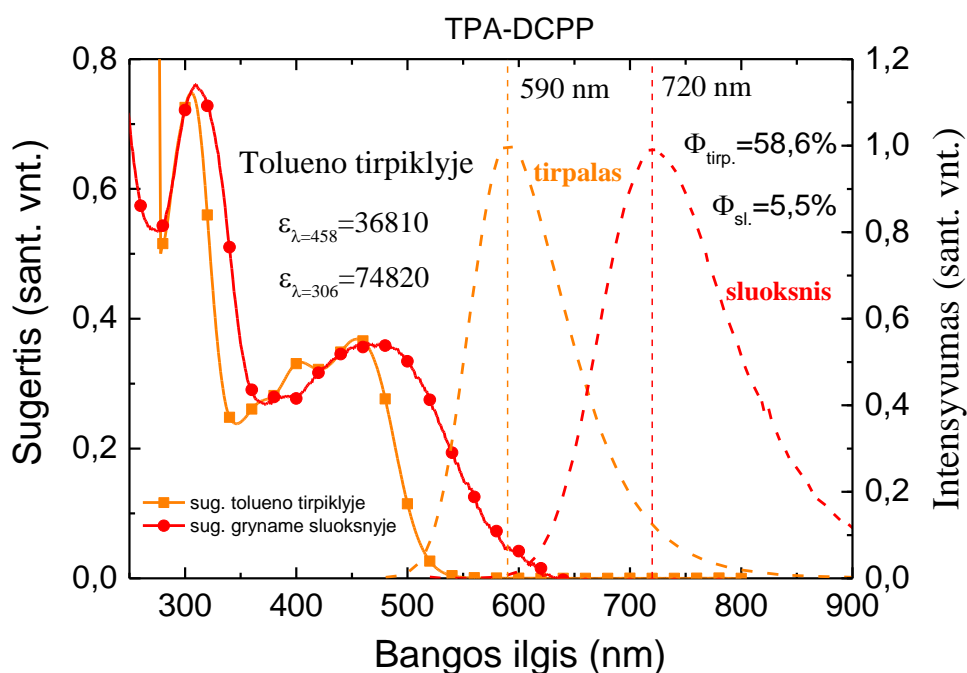
Naudojant integruojančią sferą nustatyti bandinių Φ_{FL} (žr. 2 lentelė). Didžiausias našumas gautas fenantroimidazolo-fentiazino darinio (**2PI-PTZ**) gryname sluoksnyje siekė 25%. Palyginus naši fluorescencija agreguotoje būsenoje gali būti siejama su erdvine molekulės struktūra. Atlikus teorinius kvantcheminius DFT skaičiavimus, gauta optimizuota junginio struktūra (9 pav. A), parodo, kad tiek fenantroimidazolo, tiek fentiazino pakaitai nėra vienoje plokštumoje. Dėl minėtos geometrijos gryname sluoksnyje molekulės negali glaudžiai pakuotis, todėl yra sumažinama nespindulinių kanalų įtaka bendrai junginių fluorescencijai. Gryname sluoksnyje susidariusiuose agregatuose sužadintas gali migruoti ir esant priemaišoms ar defektams (fluorescencijos gesikliams) rekombinuoti nespinduliniu būdu. Ženkliai žemesnį našumą demonstruoja dariniai turintys karbazolo arba indolo grupes. Šių molekulių atskiri fragmentai yra vienoje plokštumoje (9 pav. B) ir pasižymi stipriu agregacijos sukeltu fluorescencijos gesimu. Norint suprasti glaudaus molekulių pakavimosi įtaką fluorescencinėms savybėms svarbu įvertinti liuminescencijos gesimo trukmes. **PI** junginiuose gesimo procesai yra itin greiti (iki 3,66 ns). Visų junginių fluorescencijos gesimas aprašytas trijų eksponenčių dėsningumu, o tai parodo konkuruojančių procesų santykinę indėlį į sužadavimo dinamiką. Nors **2PI-Cz A** ir **2PI-Cz B** junginiai tarpusavyje skiriasi tik anglies atomų grandine prijungta prie karbazolo fragmento, fluorescencijos gyvavimo trukmė pakinta beveik tris kartus, o tai indikuoja skirtingą molekulių pakavimąsi gryname sluoksnyje. Kartu **A** junginiui žemesnis Φ_{FL} parodo spindulinių procesų sumažėjimą.



9 pav. Optimizuota molekulių **2PI-PTZ** (A) ir **PI-IND** (B) geometrija vakuomo sąlygomis naudojant *Gaussian 09W* programos DFT B3LYP 6-31G(d) paketą.

Ištirus **PI** darinių, kurie darbe naudojami kaip donorai, fluorescencines savybes, tiek pat svarbu nustatyti ir akceptorius fluorescencines savybes. Tyrimui parinktas mažo draustinės juostos tarpo, mokslinėje literatūroje aprašytas TADF spinduolis TPA-DCPP. Iš šios medžiagos pagaminti šviestukai yra našūs ir demonstruoja vienas iš raudoniausių CIE koordinatėmis aprašomų verčių lyginant su kitais žinomais TADF spinduoliais [19]. TPA-DCPP bandiniai paruošti tuo pačiu principu

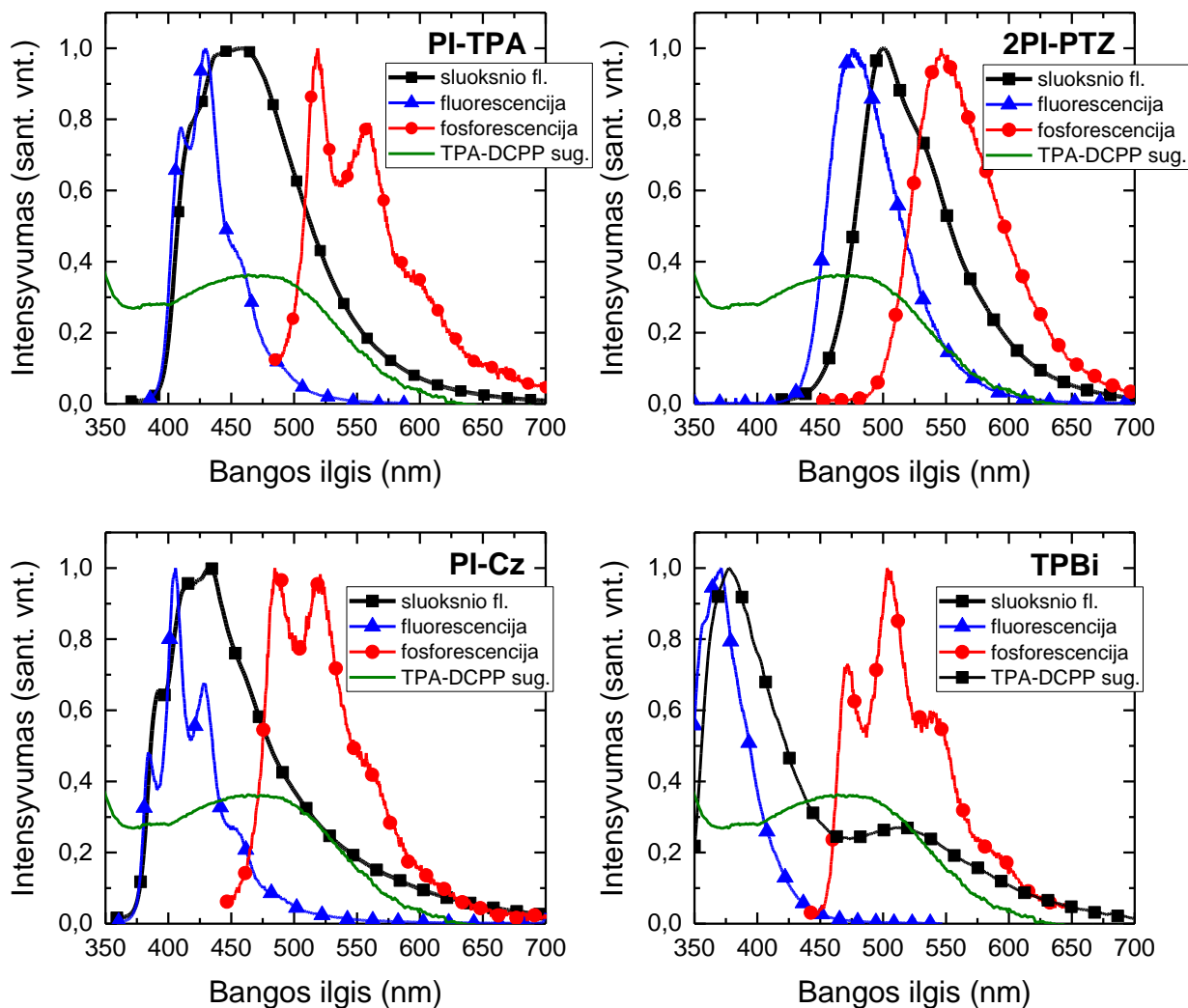
kaip ir **PI** junginiai. Papildomai ištirtas TADF spinduolio praskiestas tirpalas siekiant išsiaiškinti pavienių molekulių fluorescencines savybes. Pagrindiniai optinių savybių rezultatai pateikti 10 pav. Lyginant tirpalo ir gryno sluoksnio bandinius pastebime stiprų gryno sluoksnio fluorescencijos spektro poslinkį į raudonųjų bangų pusę. Tolueno tirpalas sudaro silpnai polinę terpę, o ženkliai pasislinkęs gryno sluoksnio spektras gali būti siejamas su stipria vidumolekuline krūvio pernaša ir stipriu dipolinio momento pokyčiu sužadintoje būsenoje. Pastaroji savybė dažnai stebima TADF junginiuose dėl stipriai atskirtų HOMO ir LUMO būsenų tarp donorinių ir akceptorinių molekulių dalių [15, 31]. Išmatavus kvantinio našumo vertes praskiestame tirpale ir gryname sluoksnyje pastebime Φ_{FL} kritimą ~ 10 kartų, dėl spinduolio koncentracinio gesinimo ir agregacijos sukeltų nespindulinių kanalų išaugimo [30]. Verta paminėti, jog Φ_{FL} vertės nustatytos įprastomis laboratorinėmis sąlygomis. Remiantis literatūra spinduliuotės Φ_{FL} naudojant TPA-DCPP junginį yra 84% (apie 1,4 karto didesnis) tolueno tirpiklyje pašalinus deguonį [31].



10 pav. TADF spinduolio TPA-DCPP pagrindinės optinės savybės tirpale (oranžine spalva) ir gryname sluoksnyje (raudona spalva): sugerties spektrai pažymėti ištisine linija su simboliu, fluorescencijos spektrai pažymėti brūkšnine linija. Φ - fluorescencijos kvantinio našumo vertės atitinkamose terpėse.

Toliau tirtos **PI** junginių liuminescencinės savybės žemoje temperatūroje. Žema temperatūra ir inertinė aplinka reikalinga kokybiškam silpnos fosforescencijos matavimui, registruojant emisiją iš tripletinio energijos lygmens. Naudoti bandiniai sudaryti iš tiriamojo spinduolio molekulių maža koncentracija (5 %) disperguotų kietoje polimero PMMA (polimetilmetakrilato) matricoje, siekiant suprasti pavienių, nesąveikaujančių molekulių liuminescencines savybes ir išvengti su agregacija

susijusių nespindulinių procesų. Patalpinus bandinius į kriostatą temperatūra nuleista iki 77K. Pagrindinių bandinių išmatuoti fosforescencijos ir fluorescencijos spektrai pateikti 11 pav., o rezultatai visiems **PI** dariniams apibendrinti 3 lentelėje.



11 pav. Pagrindinių tyrime naudotų fenantroimidazolo junginių, įterptų maža koncentracija (5%) į PMMA matricą, liuminescenciniai spektrai žemoje temperatūroje (77 K): mėlyna kreivė su trikampio simboliu atitinka bandinio fluorescenciją; raudona kreivė su skritulio simboliu – fosforescenciją. Taip pat atidėta gryno sluksnio fluorescencija įprastomis sąlygomis (juoda kreivė su kvadrato simboliu) bei TPA-DCPP molekulės gryno sluksnio sugerties spektras (žalia išštinė kreivė).

Atkreipiant dėmesį į minėtų bandinių fluorescencijos spektrus, pastebime, kad junginiai su **Cz** ir **TPA** fragmentais demonstruoja ryškia virpesinę struktūrą. Smalių padėtys abiem atvejais kartojasi kas 20 nm. Tai indikuoja emisiją iš griežtai apribotų spindulinių konfigūracijų. Ta pačią situaciją stebime ir fosforescencijos intensyvumo pasiskirstyme nuo bangos ilgio. Tuo tarpu junginiui su **PTZ** pakaitu stebėti fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai turėjo tik vieną smailę, kuri parodo, kad šios molekulės polimere išsidėsčiusios netvarkingai ir spinduliuoja iš įvairių konformacijų. Įprastai

apribojus molekulių virpesius, yra sumažinama nespindulinių kanalų įtaką sužadavimo procesams, todėl junginiai šviečia efektyviau, o fluorescencijos spektrai slenkasi į trumpųjų bangų pusę [30]. Minėta savybė stebėta visiems junginiams. Didžiausios energijos spinduliuotė (singletams ir tripletams) nustatyta TPBi junginiui ir molekulėms su **Cz** pakaitais. Nepriklausomai nuo karbazolo skaičiaus molekulėje ar papildomų fragmentų, visiems **PI** junginiams turintiems **Cz** grupę nustatyti labai panašūs liuminescencijos spektrai, o spektrų smailės praktiškai sutampa, tačiau šiek tiek skiriasi jų santykinis intensyvumas. Lyginant minėtus spektrus su prieš tai gautais gryną sluoksnių spektrais kambario temperatūroje pastebime, kad skirtingas liuminescencines savybes sluoksnyje stipriai lemia būtent molekulių virpesiai ir tarpmolekulinė sąveika. Žemiausios energijos singletiniai ir tripletiniai sužadavimai nustatyti **PTZ** ir **TPA** pakaitus turintiems junginiams. Įvertintas energijų skirtumas tarp singletinių ir tripletinių lygmenų. Šis skirtumas beveik visiems **Cz** grupės bandiniams yra apie $\sim 0,7\text{eV}$, mažiausias skirtumas nustatytas **PI-PTZ** molekulėje (0,33 eV), o didžiausias **2PI-2Cz** (0,9 eV).

3 lentelė. Fenantroimidazolo matricių ir TPBi junginio fotofizikinės savybės 77K temperatūroje: ^a ir ^b atitinkamai junginių fluorescencijos ir fosforescencijos bangos ilgis ties didžiausios energijos smaile, o ^c ir ^d atitinkamai singletinio ir tripletinio lygmens energijos apskaičiuotos iš ^a ir ^b verčių.

Matrica	λ_{FL}^a [nm]	λ_{PH}^b [nm]	E_S^c [eV]	E_T^d [eV]
TPBi	358	472	3.46	2.63
PI-2Cz	387	484	3.20	2.56
PI-Cz	384	485	3.23	2.56
2PI-2Cz-Si	385	486	3.22	2.55
2PI-3Cz	384	488	3.23	2.54
2PI-4Cz	385	488	3.22	2.54
2PI-Cz B	390	490	3.18	2.53
2PI-Cz A	390	490	3.18	2.53
PI-TPA	410	519	3.02	2.39
2PI-TPA	427	523	2.90	2.37
2PI-PTZ	476	546	2.60	2.27
2PI-2Cz	398	560	3.12	2.21

4.2 Energijos pernašos efektyvumo teorinis įvertinimas.

Energijos pernašos efektyvumo teoriniam įvertinimui panaudoti donoro liuminescencijos ir akceptorius sugerties spektrai. Pastebime, kad **PI** darinių sunormuoti fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai gerai persikloja su TPA-DCPP sugerties spektru (11 pav.). Detalus energijos pernašos įvertinimas donoro ir akceptorius sistemoje nagrinėtas taikant Fiorsterio (singletams) ir

Deksterio (tripletams) energijos pernašos teorinius modelius aprašytus 1.1 skyrelyje. Remiantis šiais modeliais galima nustatyti, kurie iš naujų **PI** junginių bus labiausiai tinkami OLED prototipo gamybai. Prieš atliekant šviestukų gamybą, verta atlikti skaičiavimus ir gerai žinomai TPBi matricai kokybiškam **PI** junginių įvertinimui.

Atliekant teorinius FRET ir Deksterio energijos pernašos skaičiavimus remtasi (1-4) lygtimis. Taip pat priimtos kelios prielaidos:

- laikome, kad tarpmolekulinis atstumas R skirtingose matricose yra vienodas. Tiriamieji organiniai junginiai sudaro amorfinius (netvarkius) sluoksnius, kuriuose molekulės orientuojasi atsitiktinai, todėl laikome, kad vidutinis atstumas tarp molekulių yra maždaug panašus (apie 1,15 nm iki 20% paklaida).
- Lūžio rodiklis n tiriamiems fenantroimidazolo dariniams yra vienodas. Skirtinguose organiniuose junginiuose ir polimeruose lūžio rodiklis kinta siaurame intervale (nuo 1,3 iki 1,7). Kadangi tiriamieji junginiai tarpusavyje panašūs (mase, struktūra), lūžio rodiklis šioms molekulėms turi būti labai artimas.
- Orientacijos faktorius κ tarp donoro ir akceptoriaus visoms molekulėms yra vienodas. Ši aproksimacija taip pat plaukia laikant, kad mūsų medžiagos formuoja netvarkius amorfinius sluoksnius, o donoro ir akceptoriaus molekulės išsidėsčiusios atsitiktinai.

Atliktų skaičiavimų tarpiniai ir galutiniai rezultatai pateikti 4 lentelėje. Tarpmolekulinis atstumas (R) įvertintas remiantis, tuo, kad junginiai yra labai panašūs ir nors pasižymi skirtinga molekuline mase, tačiau turi praktiškai vienodą tankį ($\rho \sim 1\text{g/cm}^3$). Žinant molekulinę masę (M) ir medžiagos tankį, R apskaičiuojame pagal formulę:

$$R = \sqrt[3]{\frac{M}{N_A \rho}}, \quad (9)$$

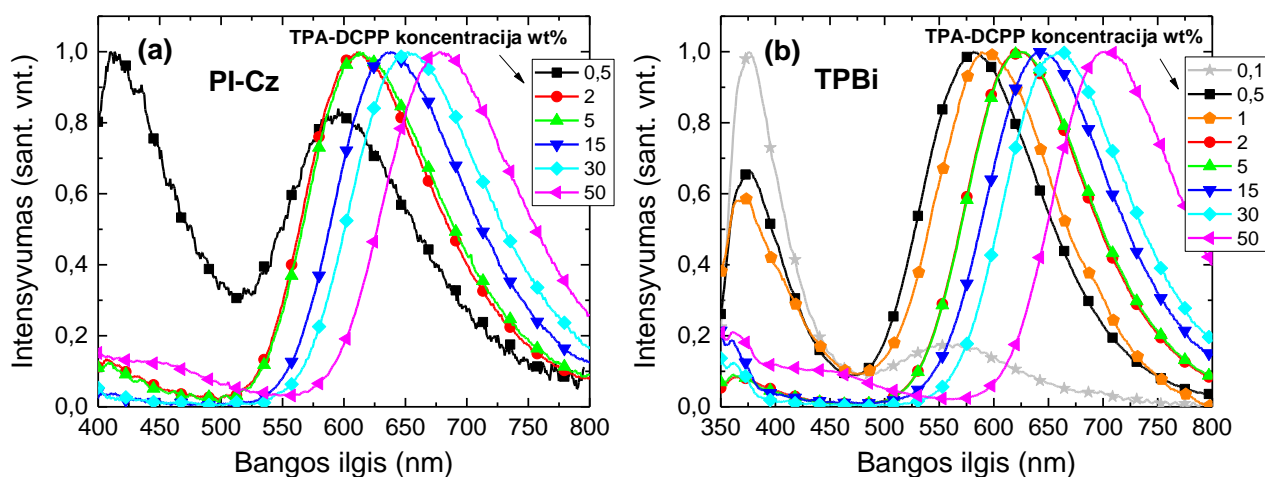
Verta pabrėžti, kad efektyviai FRET energijos pernašai reikalingas tiek aukštas donoro Φ_{FL} , tiek greita krūvininkų rekombinacijos sparta. Efektyviausias FRET gautas **PI-PTZ** junginiui pasižyminčiu aukščiausiu Φ_{FL} . Tuo tarpu Deksterio energijos pernašos atveju elektrono apsikeitimui reikalinga tik palanki spektrinė sanklota tarp akceptoriaus sugerties ir donoro fosforescencijos. Didžiausia Deksterio energijos pernašos spektrinė sanklota nustatyta fenantroimidazolo-karbazolo grupės molekulėms. Bendru atveju šviestuke injekcijos būdu sukuriamų tripletinių sužadinių yra tris kartus daugiau nei singletinių, todėl verta atsižvelgti, kad Deksterio energijos pernaša prietaise galimai dominuoja. Nustatytos FRET ir Deksterio pernašos vertės komerciniam TPBi junginiui nebuvo geriausios. Remiantis šiais rezultatais atrinktos potencialiai optimalios **PI** matricos, kurios naudotos tolimesniuose eksperimentiniuose tyrimuose.

4 lentelė. Pagrindiniai rezultatai atlikus teorinius skaičiavimus siekiant įvertinti energijos pernašą iš fenantroimidazolo molekulių į TPA-DCPP. ^a Matricų molinė masė, ^b tarpmolekulinis atstumas, įvertintas remiantis tuo, kad matricų tankis vienodas, ^c spektrinė sanklota tarp donoro ir akceptoriaus remiantis Fiorsterio modeliu, ^d Fiorsterio energijos pernašos sparta, ^e spektrinė sanklota remiantis Deksterio energijos pernašos modeliu.

Matrica	^a <i>M</i> [g·mol ⁻¹]	^b <i>R</i> [nm]	^c <i>J_F(λ)</i> [nm ⁶ ·mol] · 10 ³⁰	^d <i>k_{FAD}</i> [s ⁻¹] · 10 ¹²	^e <i>J_D(λ)</i> [nm ⁴] · 10 ¹⁰
PI-Cz	571	0,98	5,83	5,06	4,84
2PI-2Cz-Si	1447	1,34	6,30	5,18	4,78
2PI-4Cz	1415	1,33	5,47	1,31	4,68
PI-2Cz	708	1,06	5,40	1,34	4,66
TPBi	655	1,03	4,57	0,89	4,65
2PI-Cz B	863	1,13	6,33	8,97	4,61
2PI-3Cz	1266	1,28	6,23	5,99	4,60
2PI-Cz A	835	1,12	6,63	2,67	4,59
PI-TPA	537	0,96	6,85	7,28	3,95
2PI-TPA	829	1,11	6,86	4,26	3,81
2PI-2Cz	1000	1,18	6,34	8,17	3,42
2PI-PTZ	896	1,14	7,55	43,49	3,38

4.3 Energijos pernašos efektyvumo eksperimentinis įvertinimas.

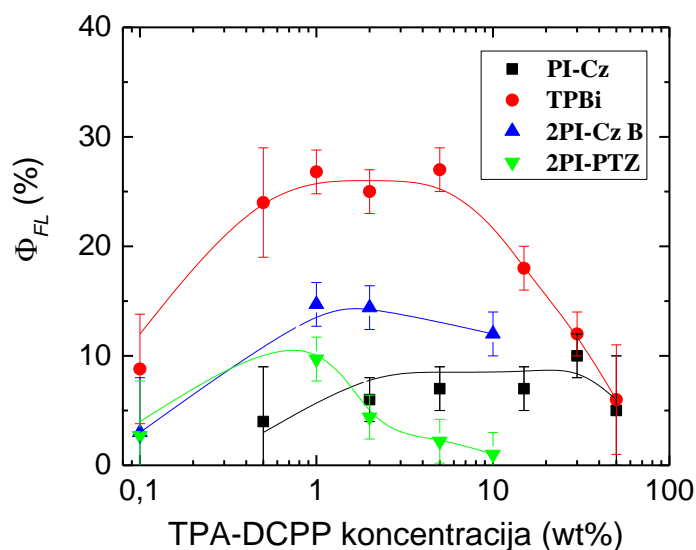
Siekiant eksperimentiškai įvertinti **PI** darinių tinkamumą matricos-spinduolio sistemoje su TPA-DCPP spinduoliu, parinkti našiausia teorine energijos pernaša pasižymintys **PI** junginiai: **PI-Cz**, **2PI-PTZ**, **2PI-Cz B**. Taip pat šiuos junginius kaip krūvio pernašos matricas lyginome su atskaitiniu TPBi junginiu. Pirmiausia tirtas FRET mechanizmas, atliekant optinius tyrimus, kuriant tik singletinius sužadinimus. Tiriamieji bandiniai su skirtinga TPA-DCPP koncentracija masės atžvilgiu buvo gaminami švariose patalpose, inertinėje terpėje, o pagaminti sluoksniai įlaminuoti tarp dviejų stiklo padėklų, siekiant apsaugoti TADF junginį nuo aplinkos poveikio (žr. 7 pav.). Skirtinga koncentracija reikalinga siekiant nustatyti optimalias sąlygas energijos pernašos vyksmo priklausomybei nuo spinduolio tankio taip pat įskaitant molekulių agregaciją. Paruoštų bandinių fluorescencija matuota žadinant spinduliuote, kuri atitinka donoro molekulių sugerties maksimumą. Remiantis pastaruoju matavimu Φ_{FL} nustatytas atliekant skaičiavimus įskaitant tik fotonus išspinduliuotus akceptoriaus TPA-DCPP spinduliuotės raudonoje srityje. Šio eksperimento metu išmatuoti spektrai atvaizduoti 12 pav., o bendri rezultatai nustačius kvantinio našumo vertes atidėti 13 pav.



12 pav. Fenantroimidazolo matricos su disperguotu TPA-DCPP fluorescencijos spektrai. Rezultatai pateikti **PI-Cz** (a) ir **TPBi** (b) matricoms.

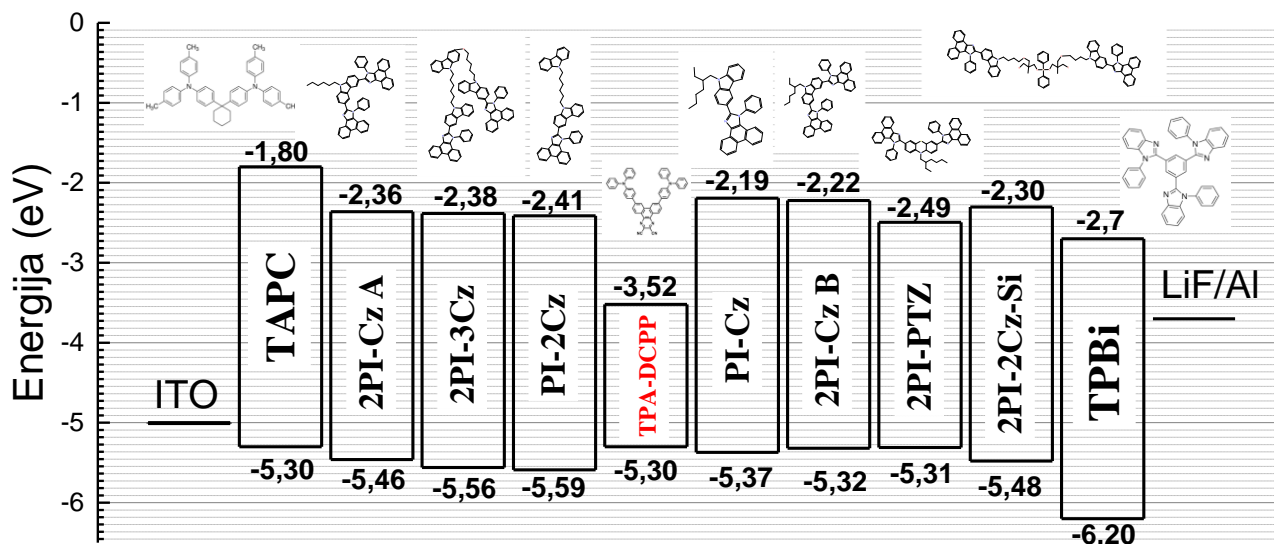
Nagrinęjant minėtus fluorescencijos spektrus pastebime, kad didinant akceptorius koncentraciją TPA-DCPP spektras slinkosi į raudonųjų bangų pusę ir atspindėjo tarpinius fluorescencijos spektrus tarp praskiesto tirpalo ir gryno sluoksnio. Šią savybę įprastai lemia molekulių agregacija [30]. Visoms keturioms tirtoms matricoms FRET pernaša buvo palyginus neefektyvi esant mažai (< 1%) TPA-DCPP molekulių koncentracijai. Ties šiomis koncentracijomis stebėta intensyvi matricos fluorescencija. Vykstant efektyviai energijos pernašai donoro fluorescencijos neturėtume stebėti. Taigi galime kokybiškai įvertinti energijos pernašą įskaitę donoro ir akceptorius fluorescencijos santykinę indelį bendram bandinio fluorescencijos spektrui. Mažų koncentracijų atveju stipriai atskirti TPA-DCPP emisiniai centrai donoro matricoje gauna tik mažą dalį energijos, kadangi donoro aplinkoje TPA-DCPP molekulių yra per mažai, kad vyktų efektyvi energijos pernaša. Didžioji dalis sužadavimo rekombinuoja tiek per matricos spindulinius, tiek nespindulinius kanalus ir nepereina į akseptorių. Didinant molekulių koncentraciją iki 30 % santykinė donoro fluorescencijos dalis mėlynoje spektro srityje mažėjo, o akceptorius fluorescencija augo. Ties didžiausia molekulių koncentracija (50%) santykinė donoro fluorescencijos dalis vėl pradeda augti ir pernaša prastėja. Tarpusavyje palyginus **PI-Cz** ir **TPBi** junginius, pastebime, kad TPA-DCPP spinduliuotė **TPBi** matricoje yra šiek tiek labiau pasislinkusi į raudonųjų bangų pusę, o tai rodo jog **TPBi** yra labiau polinė terpė nei **PI-Cz**. **PI-PTZ** junginio atveju ryškesnis akceptorius spektras buvo stebimas tik esant 1% TPA-DCPP molekulių koncentracijai, o įvertintos Φ_{FL} vertės ties likusiomis koncentracijomis buvo pačios žemiausios tarp tirtų bandinių (žr. 13 pav.). Esant didelei molekulių koncentracijai emisijos spektre dominuoja **PI-PTZ** donoro spektras, rodantis itin prastą energijos pernašą. Verta pripažinti, jog **TPBi** matrica pasižymėjo didžiausia Φ_{FL} verte, o tai rodo efektyviausią FRET tomis pačiomis sąlygomis. Žvelgiant į 13 paveikslėlį matyti, kad ties didžiausiomis koncentracijomis kvantinio našumo vertės tarsi konverguoja į 5,5% vertę, matricoms **PI-Cz**, **2PI-Cz** **B** ir **TPBi**. Ši vertė puikiai atitinka išmatuotą gryno TPA-DCPP Φ_{FL} ir parodo, kad ties 50%

koncentracija spinduolis jau yra stipriai paveiktas agregacijos. Šiame etape iš naujų **PI** junginių atrinktas labiausiai tinkamas **PI-Cz** junginys pasirinktas tolimesniam Deksterio energijos pernašos tyrimui ir OLED prietaiso gamybai.



13 pav. Raudono spinduolio TPA-DCPP fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo koncentracijos **PI** ir TPBi matricose.

Deksterio energijos pernaša vyrauja esant tripletiniams sužadanimams. Šių sužadinių dinamiką iš donoro į akceptorių galime tirti realioje, tinkamai sumodeliuotoje OLED struktūroje. Norint išpildyti tinkamas sąlygas būtina įvertinti kiekvienos medžiagos naudojamos prietaise HOMO (*angl. k. highest occupied molecular orbit*) ir LUMO (*angl. k. lowest unoccupied molecular orbit*) lygmenis. Naujų **PI** junginių HOMO lygmuo buvo nustatytas atliekant jonizacinio potencialo matavimus. Šiuos matavimus atliko dr. Egidijus Kamarauskas iš Vilniaus universiteto, Fizikos fakulteto, Cheminės fizikos instituto. LUMO lygmuo buvo nustatytas iš atliktų fotofizikinių matavimų įvertinus sugerties krašto energiją ir ją pridėjus prie HOMO lygmens. Gauti rezultatai ir kiti šviestuke naudojami pagrindiniai junginiai (skylių/elektronų transportui, kontaktams) atvaizduoti 14 pav. Būtent pagal šią diagramą modeliuojamas krūvininkų judėjimas organiniame šviestuke. Skylės yra injektuojamos iš ITO skaidraus kontakto, o elektronai iš aliuminio kontakto. Prietaiso struktūra parinkta taip, kad krūvininkų rekombinacija vyksta emisiniame sluoksnyje sudarytame iš **PI** matricos legiruotos TPA-DCPP spinduoliu.



14 pav. Naujų **PI** junginių HOMO ir LUMO energijos lygmenų diagrama. Taip pat pateikti lygmenys kitų OLED elementų: ITO ir LiF/Al kontaktai, atitinkamai naudojamos skylių ir elektronų injekcinės medžiagos TAPC ir TPBi.

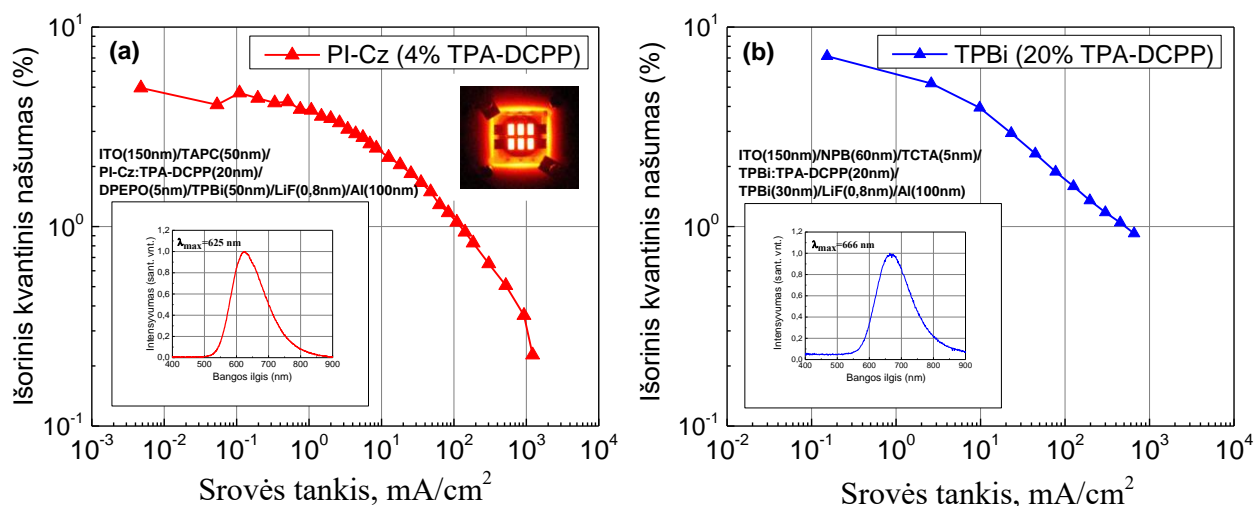
Organiniai šviestukai gaminti magistranto Dovydo Banevičiaus ir bakalauro Domanto Berenio Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, Fotonikos ir nanotechnologijų institute. Pirmiausia pagamintas šviestukas, kurio struktūra yra žinoma literatūroje [31], siekiant atkartoti publikuotus rezultatus. Gauto OLED prietaiso naudojančio legiruotą TPBi matricą 20% TPA-DCPP, elektroluminescencinės savybės parodytos 15 pav. Įvertintas aukštas prietaiso išorinis kvantinis našumas, siekiantis 7,1%. Toliau siekta pagaminti analogišką šviestuką su **PI-Cz** matricą. Kadangi **PI-Cz** HOMO ir LUMO lygmenys skiriasi nuo TPBi, reikalinga atlikti naujo prietaiso optimizaciją parenkant tinkamus skylių ir elektronų transporto sluoksnius bei jų storius. Atlikta prietaiso optimizacija **PI-Cz** matricai leido pasiekti maksimalų 5% išorinį kvantinį našumą. Prietaiso išorinis kvantinis našumas įvertinamas naudojant formulę [31]:

$$EQE = \gamma \times \eta_{\gamma} \times \Phi_{FL} \times \eta_{i\dot{s}tr.} \quad (10)$$

kur γ – rekombinacijos efektyvumas, η_{γ} – rekombinavusių eksitonų dalis, Φ_{FL} – emisinio sluoksnio kvantinis našumas, $\eta_{i\dot{s}tr.}$ – išspinduliuotų fotonų dalis. Prietaise molekulės išsidėsčiusios netvarkingai, todėl prietaiso išspinduliuotų fotonų dalį laikome lygią ~20% (~1/2n², kur n yra lūžio rodiklis) [32]. Jei prietaise skylių ir elektronų srovės subalansuotos rekombinacijos efektyvumą galime laikyti 100%. Taip pat OLED emisinis sluoksnis formuojamas šiluminio garinimo metodu, kurio metu sluoksniai gaunami tolygūs išlaikant minimalų defektų kiekį. Remiantis pastaruoju teiginiu, galime laikyti, kad maža TPA-DCPP molekulių koncentracija PI-Cz matricoje neformuoja agregatų, todėl spinduolis elgiasi kaip pavienės molekulės. Pavienių molekulių Φ_{FL} nustatytas tolueno tirpiklyje yra 58,6%. Remiantis išvardintais žinomais parametrais galima įvertinti rekombinavusių

eksitonų dalį. Ties maksimalia išorinio kvantinio našumo verte (5%) gauname, kad rekombinavusių eksitonų dalis yra 42,6%. Žinome, kad 25% krūvininkų porų formuoja singletinius eksitonus, vadinasi beveik trečdalis rekombinavusių eksitonų yra tripletiniai dėl naudojamo TADF spinduolio. Jei nevyktų efektyvi Deksterio energijos pernaša, tripletiniai eksitonai relaksuotų nespinduliniu būdu **PI-Cz** matricoje, o šviestuko našumas neviršytų 2,9%.

Taigi eksperimentiškai įvertinus energijos pernašos vyksmus **PI** matricose, galime teigti, kad nauji junginiai tinkami legiruoti raudonu TADF spinduoliu ir gali būti taikomi kaip TPBi alternatyva.



15 pav. Optimizuotų OLED išorinio kvantinio našumo priklausomybė nuo srovės tankio. (a) pateikti rezultatai šviestuko su **PI-Cz** matrica, (b) – TPBi. Įklijoje pateikti atitinkamų šviestukų elektroliuminescencijos spektrai.

IŠVADOS

1. Atlikti išsamūs fotofizikiniai fenantroimidazolo energijos pernašos matricų tyrimai parodė, kad matricos su karbazolo fragmentais pasižymi didesne Fiorsterio ir Deksterio energijos pernaša į TADF tipo TPA-DCPP spinduolį nei komercinis TPBi junginys.
2. Iš fosforescencijos spektrų įvertintos fenantroimidazolo matricų tripletinių lygmenų energijos parodė, kad matricos su trifenilamino ir fentiazino pakaitais nėra tinkamos naudoti šviestukų su TPA-DCPP spinduoliu gamybai, nes neužtikrina efektyvios eksitonų lokalizacijos aktyviajame sluoksnyje.
3. Teorinis ir eksperimentinis naujų fenantroimidazolo matricų energijos pernašos į raudoną TADF spinduolį įvertinimas parodė, kad šios matricos yra tinkamos naudoti kaip komercinės TPBi matricos alternatyva.

NAUDOTOS LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] Z. Bao *et al.*, Printable organic and polymeric semiconducting materials and devices, *J. Mater. Chem.*, **9** (9), 1895–1904, (1999).
- [2] J. S. Chang *et al.*, A Circuits and Systems Perspective of Organic/Printed Electronics: Review, Challenges, and Contemporary and Emerging Design Approaches, *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst.*, **7** (1), 7–26, (2017).
- [3] H. Fu *et al.*, Feeling blue? Blue phosphors for OLEDs, *Mater. Today*, **14** (10), 472–479, (2011).
- [4] M. Wang *et al.*, One-Compound-Based Highly Efficient Deep-Red to Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Solid Films and Electroluminescent Devices, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, (2017).
- [5] V. Sundström *et al.*, Photosynthetic Light-Harvesting: Reconciling Dynamics and Structure of Purple Bacterial LH2 Reveals Function of Photosynthetic Unit, *J. Phys. Chem. B*, **103** (13), 2327–2346, (1999).
- [6] I.-N. Kang *et al.*, Highly Improved Quantum Efficiency in Blend Polymer LEDs, *Macromolecules*, **29** (1), 165–169, (1996).
- [7] H. Yersin, *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*. Weinheim: WILEY-VCH, (2008).
- [8] H. Uoyama *et al.*, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature*, **492** (7428), 234–238, (2012).
- [9] D. L. Andrews *et al.*, *Resonance energy transfer*. New York: Wiley, (1999).
- [10] K. Feron *et al.*, Organic Solar Cells: Understanding the Role of Förster Resonance Energy Transfer, *Int. J. Mol. Sci.*, **13** (12), 17019–17047, (2012).
- [11] F. Laquai *et al.*, Excitation Energy Transfer in Organic Materials: From Fundamentals to Optoelectronic Devices, *Macromol. Rapid Commun.*, **30** (14), 1203–1231, (2009).
- [12] G. D. Scholes, Long-Range Resonance Energy Transfer in Molecular Systems, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **54** (1), 57–87, (2003).
- [13] T. Tsutsui *et al.*, Organic Multilayer-Dye Electroluminescent Diodes — is There any Difference with Polymer LED?, in *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*, Springer, Dordrecht, (1993), 123–134.
- [14] C. Adachi *et al.*, Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device, *J. Appl. Phys.*, **90** (10), 5048–5051, (2001).
- [15] K. Goushi *et al.*, Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion, *Nat. Photonics*, **6** (4), 253, (2012).

- [16] D. Beljonne *et al.*, Spin–Orbit Coupling and Intersystem Crossing in Conjugated Polymers: A Configuration Interaction Description, *J. Phys. Chem. A*, **105** (15), 3899–3907, (2001).
- [17] C. Adachi, Third-generation organic electroluminescence materials, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53** (6), 060101, (2014).
- [18] Y. Tao *et al.*, Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics, *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla*, **26** (47), 7931–7958, (2014).
- [19] M. Y. Wong *et al.*, Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.*, **29** (22), 1605444, (2017).
- [20] H. Huang *et al.*, Controllably tunable phenanthroimidazole–carbazole hybrid bipolar host materials for efficient green electrophosphorescent devices, *J. Mater. Chem. C*, **1** (37), 5899–5908, (2013).
- [21] X. Tang *et al.*, Efficient Deep Blue Electroluminescence with an External Quantum Efficiency of 6.8% and CIE_y < 0.08 Based on a Phenanthroimidazole–Sulfone Hybrid Donor–Acceptor Molecule, *Chem. Mater.*, **27** (20), 7050–7057, (2015).
- [22] W. Lin *et al.*, A novel ratiometric fluorescent Fe³⁺ sensor based on a phenanthroimidazole chromophore, *Anal. Chim. Acta*, **634** (2), 262–266, (2009).
- [23] K. Zheng *et al.*, A phenanthroimidazole-based fluorescent chemosensor for imaging hydrogen sulfide in living cells, *Org. Biomol. Chem.*, **10** (48), 9683, (2012).
- [24] H. Huang *et al.*, Simple Phenanthroimidazole/Carbazole Hybrid Bipolar Host Materials for Highly Efficient Green and Yellow Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, *J. Phys. Chem. C*, **116** (36), 19458–19466, (2012).
- [25] M. Segal *et al.*, Extrafluorescent electroluminescence in organic light-emitting devices, *Nat. Mater.*, **6** (5), 374, (2007).
- [26] K. Wang *et al.*, New multifunctional phenanthroimidazole–phosphine oxide hybrids for high-performance red, green and blue electroluminescent devices, *J. Mater. Chem. C*, **2** (33), 6817–6826, (2014).
- [27] D. Liu *et al.*, A novel tetraphenylsilane–phenanthroimidazole hybrid host material for highly efficient blue fluorescent, green and red phosphorescent OLEDs, *J. Mater. Chem. C*, **3** (17), 4394–4401, (2015).
- [28] D. Tavgeniene *et al.*, Phenanthro[9,10-d]imidazole based new host materials for efficient red phosphorescent OLEDs, *Dyes Pigments*, **137**, 615–621, (2017).
- [29] J. C. de Mello *et al.*, An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency, *Adv. Mater.*, **9** (3), 230–232, (1997).
- [30] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Boston, MA: Springer US, (2006).

- [31] S. Wang *et al.*, Highly Efficient Near-Infrared Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes Using a Phenanthrene-Based Charge-Transfer Compound, *Angew. Chem.*, **127** (44), 13260–13264, (2015).
- [32] G. Gu *et al.*, High-external-quantum-efficiency organic light-emitting devices, *Opt. Lett.*, **22** (6), 396–398, (1997).

SANTRAUKA

Darbą atliko: Edvinas Radiunas

Darbo vadovas: dr. Karolis Kazlauskas

Energiją pernešančios fenantroimidazolo matricos taikymui trečios kartos raudonuose organiniuose šviestukuose

Vis daugiau dėmesio sulaukiantys ir sparčiai į komercinę rinką besiveržiantys organiniai šviesą emituojantys diodai (OLED) demonstruoja itin patrauklias ne tik fotofizikines, bet ir mechanines savybes. Ypač patrauklūs nauji aukšto kvantinio našumo prietaisai išnaudojantys tripletinius elektrinius sužadinius pasitelkiant šiluma aktyvuotą uždelstą fluorescenciją (TADF). Tokie prietaisai pademonstruoti mėlynoje ir žalioje srityse, tačiau tolimam raudonų (DR) ir artimam infraraudonųjų (NIR) spindulių diapazone šių prietaisų beveik nėra, dėl medžiagų apribojimo ir prietaisų optimizacijos problemų. Susidomėjimas DR ir NIR šviestukais siejamas su plačiais taikymais naktinio matymo, telekomunikacijos, jutiklių ir biologinių terpių vaizdavimo srityse.

Šiame darbe tirti nauji junginiai savo sudėtyje turintys fenantroimidazolo (**PI**) darinius sujungtus su skirtingais pakaitais (fentiazinu, indolu, karbazolu, trifenilaminu). Išsamiai tirtos junginių fotofizikinės savybės parodė, kad junginiai sugeria spinduliuotę ultravioletinėje (UV) spektro dalyje (nuo 329 iki 388 nm), o spinduliuoja violetinėje – šviesiai mėlynoje srityje (nuo 410 iki 500 nm). Dėl plataus draustinio juostos tarpo ir palankios spinduliuotės fenantroimidazolo junginiai tirti kaip energijos pernašos matricos (donorai). Tam tikslui atlikti kvantinio našumo ir fluorescencijos gyvavimo trukmių matavimai. Skysto azoto temperatūroje nustatyti medžiagų fosforescencijos spektrai. Iš gautų fotofizikinių savybių teoriškai įvertinta Fiorsterio rezonansinė energijos pernaša (FRET) singletams ir Deksterio energijos pernaša tripletams atrinktam gerai žinomam raudonam TADF spinduliui TPA-DCPP (akceptoriumi). FRET efektyvumas eksperimentiškai įvertintas donoro ir akceptoriaus mišiniuose žadinant minėtas matricas ir nustatant TPA-DCPP kvantinį našumą. Remiantis gautais rezultatais fenantroimidazolo junginiai panaudoti OLED gamyboje. Pagamintas organinis šviestukas demonstravo 5% išorinį kvantinį našumą, bei leido eksperimentiškai įvertinti Deksterio energijos pernašos efektyvumą **PI** ir karbazolo (**Cz**) matricoje. Darbe atlikti tyrimai parodo, kad naujos **PI-Cz** matricos yra tinkamos naudoti kaip komercinės TPBi matricos alternatyva.

SUMMARY

Prepared by: Edvinas Radiunas

Research advisor: dr. Karolis Kazlauskas

Phenanthroimidazole derivatives as energy transfer host for applications in third generation organic light emitting diodes.

Increasing demand for the organic light emitting diodes (OLED's) in commercial applications could be associated with the demonstration of novel and attractive photophysical and mechanical properties. Recently, thermally activated delayed fluorescence (TADF) attracted intense attention due to that this class of compounds can harvest both singlet and triplet excited states for luminescence. Although new devices exhibit superior performance in blue and green region the design and synthesis of highly efficient deep red (DR) and near-infrared (NIR) organic TADF materials still remains a great challenge. Growing interest could be seen in OLED's that emit DR and NIR light due to their wide applications in night-vision, telecommunications, sensors and bioimaging.

The current work focused on the optical and photophysical investigation of phenanthroimidazole (**PI**) derivatives containing various functional groups (phenothiazine, indole, carbazole, triphenylamine). Detailed photophysical measurements were carried out to show that studied compounds exhibited deep ultraviolet absorption (from 329 to 388 nm) and blue-cyan fluorescence (FL) emission (from 410 to 500 nm). Due to the wide band gap and favorable FL emission, the **PI** compounds were investigated as energy transfer matrices. First quantum yield and fluorescence lifetime measurements in neat films were performed. The Phosphorescence spectra were obtained in liquid nitrogen temperature and allowed to evaluate triplet energy of **PI** matrices. Forster theory for singlet states and Dexter theory for triplet states were used to evaluate energy transfer efficiency from **PI** matrices (donor) to well-known red TADF emitter TPA-DCPP (acceptor). Experimentally FRET efficiency was determined for various donor-acceptor blends by exciting donor molecules and measuring acceptor fluorescence quantum yield. Considering the results obtained **PI** and carbazole (**Cz**) compounds were selected for device fabrication. Efficient OLED with 5% external quantum yield was fabricated and allowed to experimentally evaluate the efficiency of Dexter energy transfer. This study presents that the new **PI-Cz** matrices are suitable for use as an alternative to the commercial TPBi matrix.