

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Dovydas Banevičius

ŠILUMA AKTYVUOJAMA UŽDELSTAJA FLUORESCENCIJA IR AUKŠTU  
NAŠUMU PASIŽYMINČIO RAUDONO ORGANINIO ŠVIESTUKO GAMYBA IR TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Optoelektronikos medžiagų ir technologijų  
studijų programa

Studentas

Dovydas Banevičius

Leista ginti

2018-05-25

Darbo vadovas

dr. Karolis Kazlauskas

Instituto atstovas

prof. Eugenijus Gaubas

Vilnius 2018

## Turinys

Įvadas.....	3
1. Spinduliniai vyksmai šviestuke.....	5
1.1. Fluorescencija ir fosforescencija.....	5
1.2. Šiluma aktyvuojama uždelstoji fluorescencija.....	7
2. Organinio šviestuko sandara ir veikimo principai.....	9
2.1. Organinio šviestuko struktūra.....	9
2.2. Fluorescenciniai ir fosforescenciniai šviestukai.....	10
2.3. Šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos šviestukai.....	10
2.4. Šviesos ištrūka organiniuose šviestukuose.....	11
2.5. Šviestuko našumo apskaičiavimas.....	11
3. Tyrimo metodai ir darbe naudojami junginiai.....	13
3.1. Šiluminis garinimas vakuume.....	13
3.2. Šviestukų įkapsuliavimas.....	13
3.3. Organinių šviestukų charakterizavimas.....	14
3.4. Darbe naudojami organiniai junginiai.....	14
4. Šviestukų charakteristikos.....	16
4.1. R serijos šviestukai.....	16
4.2. Pi serijos šviestukai.....	20
4.2.1. Neoptimizuoti šviestukai.....	20
4.2.2. Skylių injekcijos sluoksnio optimizavimas.....	24
4.2.3. Elektronų injekcijos sluoksnių optimizavimas.....	25
4.2.4. Šviestukų spalvinės charakteristikos.....	28
Išvados.....	30
Literatūros sąrašas.....	31
Santrauka.....	34
Summary.....	35

## Įvadas

Organiniai šviestukai (angl. *organic light-emitting diodes*, OLED) pastaruoju metu sukėlė didelį mokslininkų susidomėjimą dėl puikaus pritaikomumo vaizduoklių ir bendrojo apšvietimo sektoriuose. [1, 2] Atradus naują emisijos mechanizmą – šiluma aktyvuojamą uždelstąją fluorescenciją (angl. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) buvo sukurti naujos kartos organiniai šviestukai. [3, 4] TADF mechanizmu pagrįsta emisija išnaudoja šiluminę energiją, kad perkeltų lokalius tripletinius ir krūvio pernašos sužadinius į aukštesnės energinės būsenos singletinius lygmenis, iš kurių sužadiniai gali efektyviai relaksuoti spinduliniu būdu. Tokiu keliu yra apeinamas iš kvantinės fizikos kylantis draudimas pasiekti aukštesnį nei 25 procentų vidinį kvantinį našumą. [4–9]

TADF junginiai dažnai pasižymi stipriu koncentraciniu gesinimu. [10] Norint išvengti gesinimo, šviestuko emisinis sluoksnis paprastai yra formuojamas iš matricos ir joje disperguotų TADF spinduolio molekulių. Matricos naudojimas emisiniame sluoksnyje ne tik padeda išvengti koncentracinio gesinimo, bet ir pagerina krūvininkų ir eksitonų pernašą iš transportinių sluoksnių į spinduolio molekules. Į emisinį sluoksnį injektuoti krūvininkai dėl Kulono sąveikos susiriša į eksitonus. Galimi du eksitonų formavimosi būdai: esant mažai spinduolio koncentracijai (iki kelių procentų) emisiniame sluoksnyje eksitonai formuojasi matricoje arba kai koncentracija yra didelė (dešimtys procentų) – tiesiai TADF spinduolio molekulėse. [11] Jei eksitonai formuojasi emisinio sluoksnio matricoje tai sužadinimas iš matricos molekulių turi būti Fiorsterio (Förster) arba Deksterio (Dexter) pernašos būdu perduotas TADF spinduolio molekulėms. Efektyvi Fiorsterio ir Deksterio pernaša priklauso nuo matricos ir TADF spinduolio emisijos ir sugerties spektrų persiklojimo taip pat nuo molekulių pakavimosi bei HOMO (angl. *highest occupied molecular orbital*) ir LUMO (angl. *lowest unoccupied molecular orbital*) lygmenų suderinamumo. [12]

Tinkamos emisinio sluoksnio matricos medžiagos parinkimas yra labai svarbus efektyviam šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos šviestuko veikimui.

Šio darbo tikslas yra panaudojant naujus fenantroimidazolo junginius emisinio sluoksnio matricos formavimui, pagaminti našų raudoną šiluma aktyvuojama uždelstąją fluorescencija pasižymintį šviestuką ir atlikti jo charakterizavimą.

Darbo tikslui pasiekti yra iškelti šie uždaviniai:

1. pagal [13] darbe aprašytą technologiją pagaminti našų raudoną organinį šviestuką;
2. pagaminti šviestuką naudojant naujus fenantroimidazolo junginius emisinio sluoksnio matricai formuoti;
3. optimizuoti organinių šviestukų su naujais fenantroimidazolo junginiais sandarą;

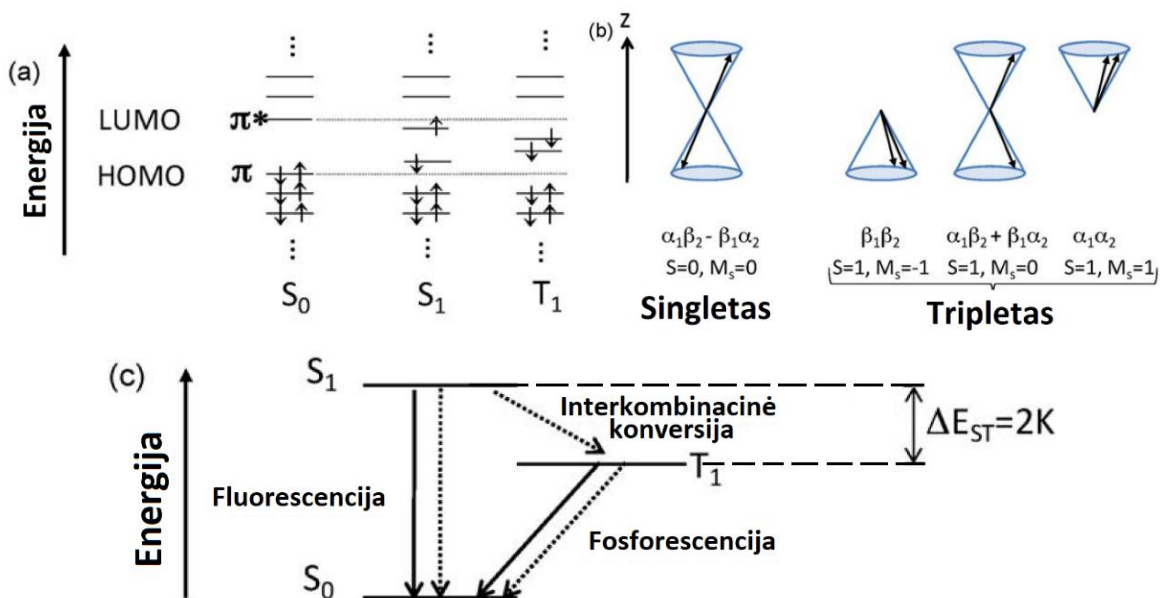
4. ištirti pagamintų šviestukų optines bei elektrines savybes bei nustatyti ar nauji fenantroimidazolo junginiai yra tinkami raudono šviestuko su pasirinktu TADF spinduoliu emisinio sluoksnio matricos formavimui.

# 1. Spinduliniai vyksmai šviestuke

## 1.1. Fluorescencija ir fosforescencija

Organiniai puslaidininkiai kaip ir įprasti neorganiniai puslaidininkiai pasižymi juostine energijos lygmenų sandara. Aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė vadinama HOMO, o žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė yra vadinama LUMO. Skirtumas tarp šių energijos lygmenų atitinka skirtumą tarp laidumo ir valentinės juostų įprastuose puslaidininkiuose. Nuo skirtumo tarp  $E_{HOMO}$  ir  $E_{LUMO}$  priklauso medžiagos optinės ir elektrinės savybės, o šis skirtumas, savo ruožtu, priklauso nuo organinio junginio konjugacijos dydžio ir išplitimo, kadangi organinių medžiagų sintezės metodai yra puikiai įvaldyti, galima sukurti įvairių savybių organinius junginius. [14]

Organiniuose puslaidininkiuose galima sukurti optinius arba elektrinius sužadinimus. Optiniai sužadinimai atsiranda kartu su optine sugertimi, kai molekulė panaudoja fotono energiją, kad pereitų į aukštesnę, sužadintą būseną. Elektriniai sužadinimai sukuriama į organinę medžiagą injektuojant elektroną ir skylę. Sužadinimo atveju atsiranda nauja kvazidalelė – eksitonas – Kulono jėgos surišta elektrono ir skylės pora. [7, 14, 15] Organiniuose puslaidininkiuose eksitonai būna Frenkelio tipo, tai yra lokalizuoti ant vienos arba keleto molekulių. Frenkelio eksitonų energija svyruoja nuo 0,1 eV iki 1 eV. [14] Eksitonų tipas yra vienas svarbiausių organinių puslaidininkių skirtumų nuo neorganinių, kur egzistuoja Wannier-Mott tipo eksitonai su maža, kelių meV eilės dydžio, energija. [16]



**1 pav.** (a) singletinių ir tripletinių būsenų konfigūracinė schema. Rodyklės nurodo elektrono sukinių kryptį. (b) Vektorinė diagrama, iliustruojanti abiejų elektronų sukinius singletinėje ir tripletinėje būsenose. (c) Singletinės ir tripletinės būsenos Jablonskio diagramoje. Pilnos ir punktyrinės linijos žymi spindulinę ir nespindulinę relaksacijas (adaptuota pagal [17])

Tiek elektrono, tiek skylės sukiny yra  $\frac{1}{2}$ , todėl sužadintos būsenos sukiny gali būti  $S = 0$  arba  $S = 1$ . Kai sužadintos būsenos sukiny nulinis – būsena vadinama singletine, o kai sukiny  $S = 1$  – būsena vadinama tripletine. Tai galima paaiškinti kvantmechaniškai – dvi dalelės su sukiniu judesio kiekio momentu yra būsenose  $S^2$  ir  $S_z$ , o jų vertės yra  $S$  ir  $M_S$ . Čia  $S$  yra sukiny judesio kiekis, o  $S_z$  – jo projekcija į z ašį. Dviejų dalelių sistemoje yra keturios tokios būsenos. Pilna dalelių banginė funkcija gali būti užrašoma kaip erdvinės banginės funkcijos, kuri priklauso tik nuo koordinatų ir sukinių, sandauga. Jei  $\alpha$  ir  $\beta$  žymi vieno elektrono būsenų su vertėmis  $s = \frac{1}{2}$ ,  $m_s = \frac{1}{2}$  ir  $s = -\frac{1}{2}$ ,  $m_s = -\frac{1}{2}$  sukinyo banginės funkcijos, tai minėtų keturių būsenų sukiny banginės funkcijos gali būti užrašomos taip:

$$\alpha_1\alpha_2 \quad \text{duoda } S = 1 \text{ ir } M_S = 1, \quad (1)$$

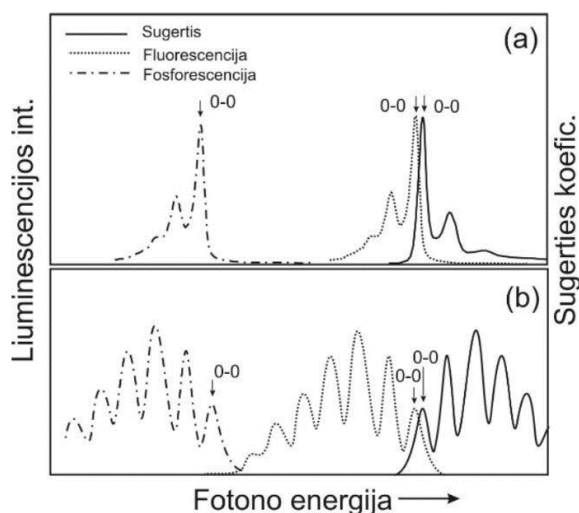
$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2\} \quad \text{duoda } S = 1 \text{ ir } M_S = 0, \quad (2)$$

$$\beta_1\beta_2 \quad \text{duoda } S = 1 \text{ ir } M_S = -1, \quad (3)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2\} \quad \text{duoda } S = 0 \text{ ir } M_S = 0 \quad (4)$$

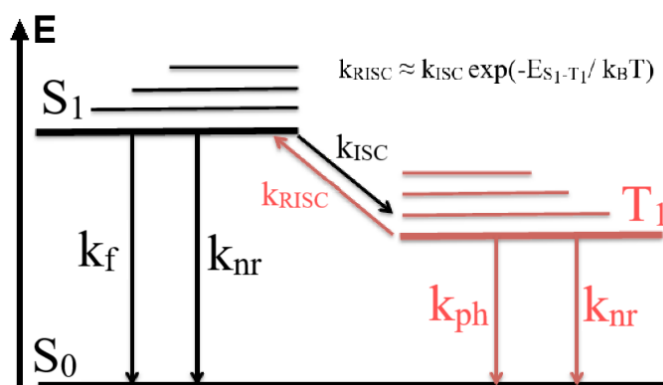
Indeksai prie  $\alpha$  ir  $\beta$  žymi pirmą ir antrą daleles. Pirmos trys sukiny banginės funkcijos turi vienodą  $S$  vertę su trimis skirtingomis  $M_S$  vertėmis, todėl tai vadinama tripletu. Kai  $S$  lygi nuliui,  $M_S$  taip pat gali turėti tik vieną vertę – nulį, tai singletas (1 (b) pav.). [17], [18]

Spindulinė rekombinacija iš sužadintos singletinės būsenos  $S_1$  į pagrindinę  $S_0$  būseną yra vadinama fluorescencija, o spindulinis šuolis iš sužadintos tripletinės būsenos  $T_1$  į  $S_0$  – fosforescencija. Išspinduliuoto fotono energija yra lygi energijų skirtumui tarp sužadintos būsenos ir pagrindinės būsenos. Sugerties ir spinduliavimo spektrai organiniuose junginiuose neretai būna simetriški (2 pav.). [14], [15]



**2 pav.** Būdingi molekūlės sugerties ir liuminescencijos spektrai: (a) „standžios“ (antraceno) molekūlės, (b) „minkštos“ molekūlės. Fluorescenciją vaizduoja taškinė linija, fosforescenciją – brūkšninė taškinė linija, o sugertį – lygi linija (adaptuota pagal [14])

Optinė sugertis – elektrono šuolis iš pagrindinės  $S_0$  būsenos į sužadintą  $S_n$  būseną arba kuri nors šios būsenos virpesinį pakartojimą. Virpesinių būsenų relaksacija vyksta molekulės virpesius paverčiant šiluma, toks procesas yra vadinamas vidine konversija. Vidinė konversija įvyksta per kelias pikosekundes, todėl sužadinta molekulė pirmiausia atiduoda perteklinę energiją molekuliniais virpesiais, o sužadinimas pasiekia žemiausią sužadintą būseną. Iš pagrindinės sužadintos būsenos sužadinimas gali rekombinuoti spinduliniu būdu arba pakeisti sukinių į priešingą ir pereiti į tripletines būsenas. Procesas, kai sužadinimas iš singletinio virsta tripletiniu, vadinamas interkombinacine konversija (angl. *intersystem crossing*, ISC). Tripletinio sužadinimo virtimas singletiniu yra vadinamas atbuline interkombinacine konversija (angl. *reverse intersystem crossing*, RISC). Fluorescencijos trukmė yra kelių-keliolikos nanosekundžių eilės dydis, o fosforescencijos trukmė yra daug ilgesnė – nuo mikrosekundžių iki sekundžių. [19, 20] Fosforescencijos sparta yra daug mažesnė dėl to, kad egzistuoja Pauli draudimo principas, kuris neleidžia elektronams su vienodu sukiniu užimti tos pačios pagrindinės būsenos, kadangi  $T_1$  ir  $S_0$  būsenose sukiniai yra vienodi – sužadinta dalelė privalo pakeisti sukinių. Jablonski diagramoje (3 pav.) yra pateikti galimi sužadinimo relaksacijos keliai.



**3 pav.** Sužadintos molekulės relaksacijos keliai. Čia  $S_1$  žymi sužadintą singletinį lygmenį,  $T_1$  – sužadintą tripletinį,  $S_0$  – pagrindinę nesužadintą molekulės būseną,  $k_f$  žymi fluorescenciją,  $k_{ph}$  – fosforescenciją,  $k_{nr}$  – nespindulinius relaksacijos kanalus,  $k_{ISC}$  – interkombinacinę konversiją,  $k_{RISC}$  – atgalinę interkombinacinę konversiją,  $k_B$  – Boltcmano konstantą,  $T$  – temperatūrą (pagal [4])

## 1.2. Šiluma aktyvuojama uždelstoji fluorescencija

Ilgai gyvuojantys tripletiniai sužadinimai sudaro tris ketvirtadalius visų elektrinių sužadinimų. Kuo ilgesnė sužadinimo gyvavimo trukmė, tuo didesnė tikimybė, kad sužadinimas relaksuos nespinduliniu būdu. Norint, kad kuo didesnė dalis sužadinimų generuotų fotonus, reikia tripletinius sužadinimus efektyviai versti singletiniais per RISC procesą. Uždelstoji fluorescencija – spindulinė iš tripleto į singletą perėjusio sužadinimo relaksacija. Šiluma aktyvuojama uždelstoji fluorescencija vyksta kai energinis tarpas tarp singleto ir tripleto būsenų  $\Delta E_{ST}$  yra mažas, iki 100 meV. [7, 21, 22]

Jei šis skirtumas pakankamai mažas TADF gali vykti ir kambario temperatūroje. [21] RISC proceso sparta aprašoma šia formule:

$$k_{RISC} = \frac{k_{pFI}k_{dFI}\Phi_{dFI}}{k_{ISC}\Phi_{pFI}} \quad (5)$$

čia  $k_{pFI}$  ir  $k_{dFI}$  – tiesioginės ir uždelstosios fluorescencijai spartos konstantos,  $k_{ISC}$  – interkombinacinės konversijos spartos konstanta,  $\Phi_{pFI}$  ir  $\Phi_{dFI}$  kvantiniai našumai tiesioginei ir uždelstajai fluorescencijai. [3, 4] RISC procesas grąžina sužadintus į singletinę būseną, iš kur eksitonai gali rekombinuoti spinduliniu būdu be sukinių draudimo. Toks spindulinės rekombinacijos signalas visiškai atitinka fluorescencijos spektrą, bet dėl papildomų ISC ir RISC procesų uždelstosios fluorescencijos trukmė yra ilgesnė. Dėl šios priežasties šiluma aktyvuojama uždelstąja fluorescencija pasižyminčios molekulės emisija susideda iš dviejų komponentų – greitos pradinės ir lėtos uždelstosios dalies. Kadangi TADF procesas yra monomolekulinis – molekulės gali turėti 100 procentų kvantinį našumą. [23] Organiniuose puslaidininkiuose mažo  $\Delta E_{ST}$  sąlyga, būtina TADF, išpildoma užtikrinant silpną persiklojimą tarp HOMO ir LUMO būsenų banginių funkcijų. [7] Tai galima padaryti dviem būdais: HOMO ir LUMO būsenos atskiriamos sterinėmis sąveikomis, pasirenkant besisukančius ar stambius junginius arba naudojant donoras – akceptorius sistemas. [21] Donoras – akceptorius molekulės yra sudarytos iš elektronų donorių ir elektronų akceptorių funkcinių grupių, tarp kurių vyksta viduj molekulinė krūvio pernaša (angl. *intramolecular charge transfer*, ICT). [24]

Našia fluorescencija pasižymintys junginiai įprastai turi didelį energijos tarp singletinio ir tripletinio lygmens skirtumą, o jei  $\Delta E_{ST}$  yra mažas tai prastas ir fluorescencijos vidinis našumas, nes pagrindinės ir sužadintos būsenos sanklota, atsakinga už aukštą rekombinacijos spartą, yra silpna. [25] Norint pagaminti efektyvų TADF spinduolį reikia suderinti šiuo du vienas kitam priešingus reiškinius – mažą  $\Delta E_{ST}$  ir aukštą kvantinį našumą. [3, 7]

Ore esantis deguonis  $O_2$  egzistuoja tripletinėje būsenoje, kurios energija yra mažesnė nei daugelio TADF medžiagų  $T_1$  energija. Jei TADF medžiagos aplinkoje yra deguonies, sužadintimas iš TADF tripletinio lygmens sparčiai pereina į deguonies tripletą užuot grįžęs į singletinę būseną, o tai smarkiai mažina TADF proceso našumą. [24, 26] Deguonies išvengiama šviestukus formuojant inertinėje aplinkoje arba vakuume ir tyrimus atliekant su įkapsuliuotais (apsaugotais nuo deguonies) prietaisais.



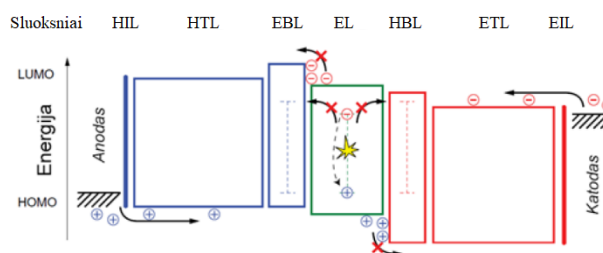
## 2. Organinio šviestuko sandara ir veikimo principai

### 2.1. Organinio šviestuko struktūra

Elektroliuminescencija organiniuose kristaluose pastebėta prieš beveik šešiasdešimt metų. [27] Šis atradimas iššaukė labai intensyvų mokslinį susidomėjimą šviestukais pagamintais naudojant organines medžiagas. Tyrimų pradžioje tarp dviejų elektrodų buvo formuojamas tik vienas organinis sluoksnis. Pirmasis organinis šviestukas su heterosandūra sudaryta iš skyles ir elektronus pernešančių sluoksnių pademonstruotas devintojo dešimtmečio pabaigoje. [1] Siekiant užtikrinti kaip įmanoma aukštesnį šviestukų našumą, jų sandaros buvo formuojamos vis sudėtingesnės iš vis daugiau skirtingas funkcijas atliekančių organinių medžiagų. Organiniai šviestukai gali būti formuojami įvairiais „šlapiais“ metodais liejant sluoksnius iš tirpalo, bet aukščiausio našumo šviestukai yra gaminami taikant šiluminio garinimo vakuume technologiją. [28]

Šiuolaikiniai organiniai šviestukai būna sudaryti iš 4-9 skirtingų organinių medžiagų sluoksnių, kurių kiekvienas gali būti nuo 5 iki 100 nm storio. [14] Ant stiklo arba plastiko padėklo visų pirma suformuojamas indžio alavo oksido (angl. *indium tin oxide*, ITO) sluoksnis, kuris veikia kaip anodas skylių injekcijai. Toliau yra formuojami skylių injekcijos ir pernašos sluoksniai, emisinis sluoksnis bei elektronų pernašos ir injekcijos sluoksniai. Suformavus visus reikalingus organinių medžiagų sluoksnius yra formuojamas katodas, kuris yra gaminamas iš labai plono ličio fluoridao sluoksnio ir storo aliuminio sluoksnio. Ličio fluoridao yra naudojamas elektronų injekcijai iš aliuminio pagerinti. Modernių šviestukų emisinis sluoksnis dažniausiai būna sudarytas iš dviejų organinių medžiagų mišinio. Gerai krūvininkus pernešanti ir plačiu draustiniu tarpu pasižyminti medžiaga yra naudojama kaip matrica, į kurią yra įterpiamos spindulio molekulės. Toks emisinis sluoksnis pasižymi optimaliomis krūvio pernašos bei emisijos našumo savybėmis.

Apibendrinta organinio šviestuko sandara yra pavaizduota 4 paveikslėlyje. Iš elektrodų injektuoti krūvininkai juda pernašos sluoksniais, emisiniame sluoksnyje susiriša į eksitoną ir rekombinuoja spinduliniu būdu generuodami fotoną. Iš emisinio sluoksnio krūvininkai negali ištrūkti dėl blokuojančių sluoksnių energinių barjerų.



**4 Pav.** Daugiasluoksnio šviestuko sandara. Čia HIL – skylių injekcijos, HTL – skylių pernašos, EBL – elektronų blokavimo, EL – emisinis, HBL – skylių blokavimo, ETL – elektronų pernašos, EIL – elektronų injekcijos sluoksniai (adaptuota pagal [1])

## 2.2. Fluorescenciniai ir fosforescenciniai šviestukai

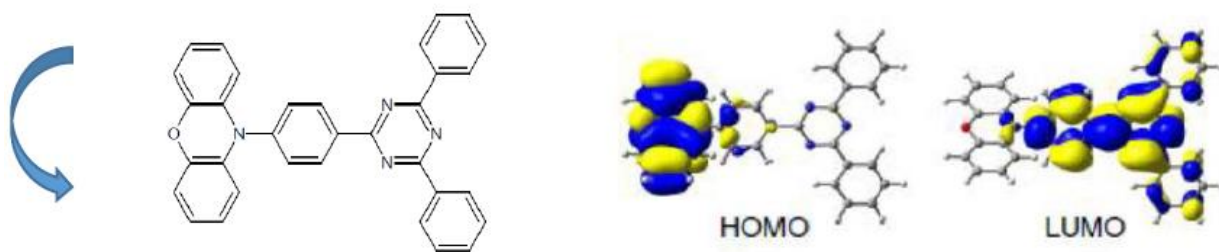
Tobulinant organinių šviestukų technologijas gerėjo ir šviestukų našumas. Pirmieji šviestukai naudojo fluorescencinius spinduolius, kurie išnaudoja tik singletinius eksitonus. Kadangi tik 25 procentai sužadinių yra singletiniai, pirmos kartos šviestukai, dėl šviesos išstrūkos ribojimo, turėdavo tik iki 5 % išorinį kvantinį našumą. [29, 30] Mažo našumo problema buvo išspęsta fluorescencinius spinduolius pakeitus fosforescenciniais ir efektyviai išnaudojant tripletines būsenas. 20 amžiaus pabaigoje pademonstruota, kad molekulės, kurios savyje turi sunkaus metalo atomą, dėl padidintos sukinių – orbitos sąveikos, gali efektyviai emituoti fotonus tiek iš singletinių, tiek iš tripletinių būsenų. Geriausi fosforescenciniai spinduoliai pasižymi šimtaprocentiniu vidiniu kvantiniu našumu [31], o našiausi fosforescenciniai šviestukai 20 % išoriniu kvantiniu našumu.

Visgi, dėl sudėtingos sintezės, brangių metalų naudojimo, stipraus koncentracinio gesinimo ir ilgo tripletinių sužadinių gyvavimo laiko, dėl kurio atsiranda našumo ribojimas tekant aukštoms srovėms, fosforescenciniams spinduoliams teko ieškoti pakaitalo.

## 2.3. Šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos šviestukai

Šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos mechanizmas žinomas jau daugiau nei 20 metų, tačiau pirmieji organiniai šviestukai su šiuo mechanizmu pademonstruoti tik 2012 metais japonų mokslininko Ch. Adachi paskelbtoje publikacijoje. [7] Vėliau buvo pademonstruoti šviestukai su tokiu pat išoriniu kvantiniu našumu kaip ir fosforescenciniai prietaisai, bet neturintys sunkiųjų metalų. [21] Molekulės leidusios pasiekti tokius aukštus rezultatus buvo sudarytos iš erdvėje atskirtų akceptorinių ir donorinių funkcinių grupių. Erdvinis atskyrimas sumažino energinį atstumą tarp sužadintų singletų ir tripleto lygmenų  $\Delta E_{ST}$ , o tokios molekulės spindulinės rekombinacijos našumas liko aukštas.

Mokslinėje literatūroje aprašomi našiausi šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos spinduoliai pasižymi donoras – akceptorius arba donoras – akceptorius– donoras sandara. HOMO būsenos tokioje molekulinėje sistemoje pasiskirsto donoro fragmente, o LUMO būsenos – akceptoriuje. Toks erdvinis atskyrimas leidžia sumažinti  $\Delta E_{ST}$ . Dar efektyvesnis erdvinio HOMO ir LUMO būsenų atskyrimo mechanizmas yra akceptorinės ir donorinės dalies plokštumų išsisukimas, kurį lemia erdvinė sąveika tarp molekulės fragmentų. Puikus to pavyzdys yra spiro-fenoksazino molekulė (10-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-10H-phenoxazine, PXZ-TRZ) pavaizduota 5 paveikslėlyje. Donoro fenoksazino fragmento išsisukimas  $75^\circ$  kampu akceptoriaus fragmento plokštumos atžvilgiu leidžia pasiekti beveik nulinį  $\Delta E_{ST}$  ir labai aukštą spinduolio kvantinį našumą. [21]



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

Kitas būdas išnaudoti uždelstą fluorescenciją yra naudoti efektyvia atgaline interterkombinacine konversija ir prastu spinduliniu našumu pasižyminčią molekulę kaip matricą efektyvia fluorescencija pasižyminčiam spinduoliui. Tokios sistemos veikimas paremtas našia Fioisterio energijos pernaša iš matricos į spinduolį.

Pabaigai, šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos molekulės pasižymi mažu energiniu tarpu tarp  $S_1$  ir  $T_1$  sužadintų lygmenų, efektyvia atgaline interkombinacine konversija iš tripleto į singletą ir aukšto našumo fluorescencija. Šios savybės pasiekiamos erdviškai atskiriant HOMO ir LUMO būsenas naudojant donorinius ir akceptorinius molekulinis fragmentus. Vis dėl to, dėl sunkiai suderinamų šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos parametrų naujų uždelstosios fluorescencijos sistemų paieška yra labai aktuali.

#### 2.4. Šviesos ištrūka organiniuose šviestukuose

Organinis šviestukas yra sudarytas iš keleto skirtingą optinį lūžio rodiklį turinčių sluoksnių. Įprastai iš organinių molekulių suformuoti sluoksniai turi nuo 1,7 iki 2,2 lūžio rodiklį, kuris taip pat priklauso ir nuo šviesos bangos ilgio. ITO lūžio rodiklis yra panašus – svyruoja nuo 1,8 iki 2, stiklinio padėklo lūžio rodiklis yra mažesnis – 1,5 mažiausias lūžio rodiklis yra aplinkos  $n=1$ . [32, 33] Dėl skirtingų lūžio rodiklių, tam tikru kampu krintanti šviesa patiria visišką atspindžius skirtingų medžiagų sąlyčio plokštumose. Šviesos modos, kurios dėl visiško šviesos atspindžio negali ištrūkti iš šviestuko yra vadinamos organinėmis modomis, jei šviesa yra įkalinama padėkle – padėklo modomis. Dėl vidinio atspindžio susidarymo šviestuke, pagal formulę

$$\eta_{OUT} \approx \frac{1}{2n^2}, \quad (6)$$

kur,  $\eta_{OUT}$  yra šviesos ištrūka, o  $n$  stiklo lūžio rodiklis, maksimali šviesos ištrūka iš šviestuko, be šviesos ištrūką gerinančių struktūrų, yra šiek tiek daugiau nei 20 procentų. [33]

#### 2.5. Šviestuko našumo apskaičiavimas

Norint apskaičiuoti šviestuko išorinį kvantinį našumą (angl. *external quantum efficiency*, EQE), kuris parodo santykį tarp išėjusių iš šviestuko struktūros fotonų ir injektuotų krūvininkų porų, reikia įvertinti visų šviestuke vykstančių procesų našumus atskirai. Gaunama 7 formulė:

$$\eta_{EQE} = \gamma \eta_{S/T} \eta_{RAD} \eta_{OUT}, \quad (7)$$

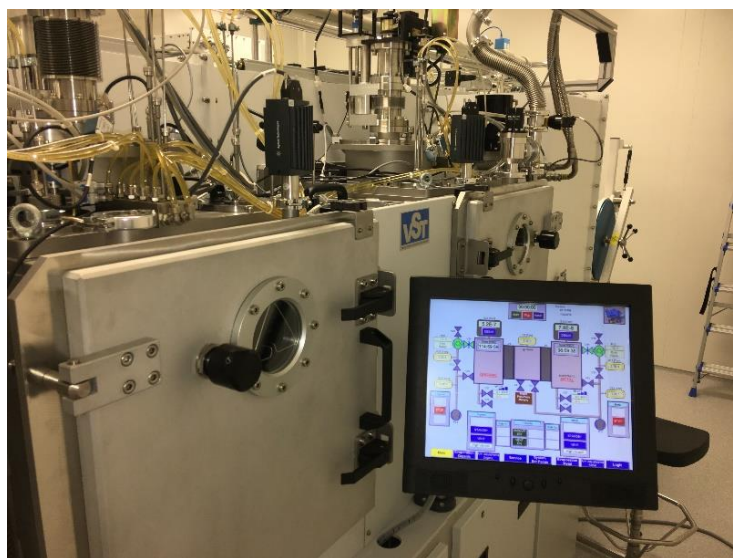
kur  $\gamma$  yra krūvininkų balanso faktorius, nusakantis kiek eksitonų suformuojama kiekvienam injektuotam elektronui,  $\eta_{S/T}$  – susidarančių spinduliuojančių eksitonų dalis, fluorescenciniams spinduoliams šis koeficientas yra 0,25, o fosforescenciniams – 1,  $\eta_{RAD}$  apibūdina sukurtų fotonų ir sukurtų eksitonų santykį,  $\eta_{OUT}$  apibūdina santykį tarp iš šviestuko struktūros išėjusių fotonų ir visų sugeneruotų fotonų. [34] Ištrūkų koeficientas, kai padėklo lūžio rodiklis yra 1,5 yra  $\eta_{OUT}=0,22$ . [35] Taigi šviestuko viduje lieka beveik 80 % visos generuojamos šviesos. Akivaizdu, kad reikia tobulinti šviesos ištrūkų mechanizmus ir taip bus galima ženkliai padidinti šviestuko išorinį kvantinį našumą.

Apibendrinant visus faktorius lemiančius šviestuko veikimą, didžiausias fluorescencinių šviestukų išorinis kvantinis našumas, be šviesos ištrūkų didinančių struktūrų, bus 5 %. Dėl šios priežasties pramonėje naudojami organiniai šviestukai yra gaminami iš fosforescencinių spinduolių, kurie efektyviai išnaudoja tripletinius sužadėjimus ir leidžia pagaminti šviestukus su 20 procentų išoriniu kvantiniu našumu. Vis dėl to šiuo metu naudojami fosforescenciniai junginiai reikalauja brangių metalų ir sudėtingos sintezės, tad atrastas šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos mechanizmas ir šiuo reiškiniu paremti spinduoliai yra perspektyvus fosforescencinių šviestukų pakaitai. [21]

### 3. Tyrimo metodai ir darbe naudojami junginiai

#### 3.1. Šiluminis garinimas vakuume

Šiluminio garinimo technologija yra labiausiai paplitusi organinių šviestukų gamybos technologija. 6 paveikslėlyje pavaizduotą darbe naudotą garinimo įrangą sudaro dvi garinimo kameros sujungtos pernešimo kamera. Viena garinimo kamera yra skirta formuoti organinius sluoksnius, o kita metalizavimui atlikti. Sluoksniai yra formuojami aukštame vakuume ( $P < 6 \times 10^{-6}$  torr), o sluoksnių formavimo sparta viso proceso metu yra stebima kompiuterine įranga. Bandinių laikiklis sluoksnių formavimo metu sukasi apie vertikalią ašį, kad visi formavimo metu gaminami bandiniai būtų tolygūs ir būtų užtikrintas rezultatų pastovumas. Vienu metu galima gaminti 9 bandinius. Priklausomai nuo naudojamų šablonų, ant vieno padėklo gali būti nuo 4 iki 6 šviečiančių taškelių. Suformavus visus reikalingus organinius sluoksnius, bandiniai, neprarandant vakuomo, robotizuoto manipulatoriaus pagalba yra pernešami į metalizacijos kamerą, kur suformuojamas katodas.



6 pav. Vakuuminio garinimo įranga ir kontrolės sistemos langas

#### 3.2. Šviestukų įkapsuliavimas

Suformuoti šviestukai yra išimami iš vakuuminės kameros į inertinę „Glovebox“ atmosferą, kurioje deguonies ir vandens garų dalis yra mažiau nei 0,1 ppm (angl. – *particles per million*). Šviestukai yra perkeliami į įkapsuliavimo skyrių, kur yra įkapsuliuojami.

Įkapsuliavimo proceso pradžioje šviestukai yra perdedami ant xy pozicionavimo stalelio, ir suvedus epoksidinės dervos dozatoriaus parametrus, paleidžiama programa. Dozavimo įrenginys užtepa ploną sluoksnį epoksidinės dervos ant padėklų. Pasibaigus dozavimo programai ant šviestukų su epoksidine derva yra uždedamas įkapsuliavimo stiklas. Bandiniai yra uždengiami apsaugine

kauke, kuri saugo organines medžiagas nuo UV spinduliuotės, bet palieka epoksidinės dervos sritis neuždengtas. Tada šviestukai yra įdedami į UV kamerą. Įjungus UV apšvietimą, epoksidinė derva yra kietinama apie 3 minutes. Įkapsuliuoti organiniai šviestukai yra išimami iš inertinės atmosferos.

### 3.3. Organinių šviestukų charakterizavimas

Organinių šviestukų charakterizavimui naudojamas modifikuotas Orb Optronix ETΦ-S06-P2-LPA matavimų stendas, kurio nuotrauka yra pateikta 7 paveikslėlyje. Matavimo standą sudaro 6 colių diametro integruojanti sfera, reguliuojamos temperatūros bandinių laikiklis, Orb Opronix ETO-TEC-100 temperatūros valdymo blokas, Keithley 2601A maitinimo šaltinis ir RadOMA GS-1290 spektrometras. Visi prietaisai valdomi kompiuterine programa Spectral Suit 3.0. Šiuo matavimų standu vienu metu registruojamos elektrinės ir optinės charakteristikos.



7 pav. Orb Optronix ETΦ-S06-P2-LPA matavimų stendas.

### 3.4. Darbe naudojami organiniai junginiai

Šio darbo metu organinių šviestukų formavimui buvo naudotos šios medžiagos: NPB, TPBi, TCTA, TPA-DCPP, TACP, DPEPO, **2PiPt**, **2PiCz** ir **PiCz**. Komerciškai prieinamos medžiagos NPB, TPBi, TAPC ir TPA-DCPP buvo pirktos iš Sigma Aldrich, Ossila Ltd. ir Lumtek ir naudotos be papildomo gryninimo. DPEPO buvo pirktas iš Sigma Aldrich ir prieš naudojimą šviestukų gamybai buvo išgryninta vakuuminės sublimacijos metodu. **2PiPt**, **2PiCz** ir **PiCz** susintetintos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete prof. S. Grigalevičiaus vadovaujamoje grupėje. Visų darbe naudotų organinių medžiagų cheminės struktūros yra pateiktos 8 paveikslėlyje.

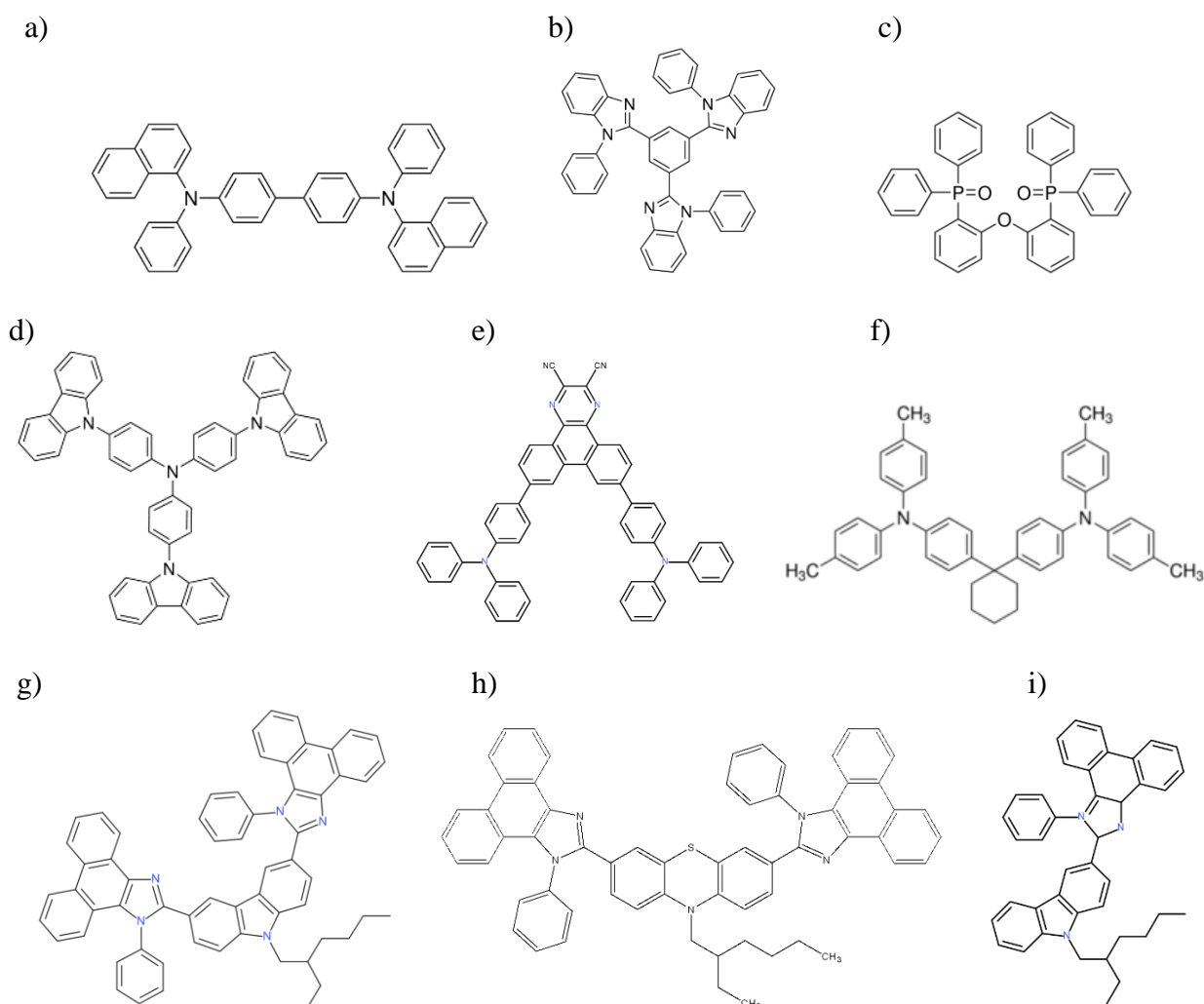
Siekiant suformuoti gerai veikiančią organinę šviestuką, reikia žinoti naudojamų medžiagų HOMO ir LUMO lygmenis, bei pagrindines krūvininkų pernašos savybes. 1 lentelėje yra pateiktos naudotų medžiagų energinių lygmenų vertės, bei pagal jas ir pagrindines krūvininkų pernašos savybes įvertinta medžiagos paskirtis.

Visų komerciškai prieinamų junginių energinių lygmenų vertės yra pateiktos gamintojų interneto puslapiuose. KTU sintetintų junginių energinių lygmenų vertės buvo išmatuotos dr. Egidijaus Kamarausko ir Edvino Radiuno Fizikos fakulteto Cheminės fizikos bei Fotonikos ir

nanotechnologijų institutų laboratorijose. Medžiagos **2PiPt**, **2PiCz** ir **PiCz** yra naudojamos kaip matrica raudonam šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos spinduoliui TPA-DCPP.

**1 lentelė.** Darbe naudotų medžiagų energiniai lygmenys bei galima sluoksnių paskirtis šviestuke.

Medžiaga	HOMO, eV	LUMO, eV	ETRIplet, eV	Sluoksnių paskirtis
NPB [36]	-5,5	-2,4	2,4	HIL, HTL, EBL
TAPC [37]	-5,5	-2,0	2,9	HIL, HTL, EBL
TPBi [38]	-6,2	-2,7	2,7	EIL, ETL, HBL
TCTA [39]	-5,7	-2,4	2,8	HTL, HIL, EBL
DPEPO [40]	-6,2	-2,4	3,0	EIL, ETL, HBL
TPA-DCPP [13]	-5,3	-3,52	2,25	EL
<b>2PiPt</b>	-5,3	-2,4	2,3	EL matrica
<b>2PiCz</b>	-5,3	-2,2	2,5	EL matrica
<b>PiCz</b>	-5,3	-2,2	2,5	EL matrica



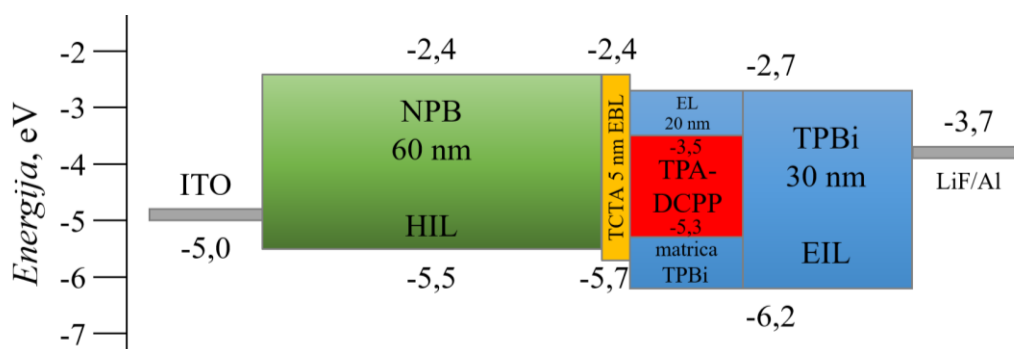
**8 pav.** Darbe naudotų organinių medžiagų struktūros. a) NPB, b) TPBi, c) DPEPO, d) TCTA, e) TPA-DCPP, f) TAPC, g) **2PiCz**, h) **2PiPt**, i) **PiCz**



## 4. Šviestukų charakteristikos

### 4.1. R serijos šviestukai

Eksperimentas pradėtas nuo Wang ir kiti [13] darbe aprašytos sandaros organinių šviestukų gamybos. Buvo pagaminti šešių skirtingų sandarų šviestukai, kurių sluoksnių schema yra pateikta 9 paveikslėlyje. Kartu su [13] darbe aprašytos struktūros prietaisais (**R1**, **R2**, **R3**), buvo pagaminti ir šviestukai su padidintu eksitonų blokuojančio sluoksnio storiu (**R4**), nenaudojant eksitonų blokavimo sluoksnio (**R5**) ir su daug mažesne raudono šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos spindulio TPA-DCPP koncentracija TPBi medžiagos matricoje (**R6**). Spindulis TPA-DCPP buvo pasirinktas, nes yra našiausias TADF spindulis iš giliai raudonų spindulių grupės.



9 pav. Apibendrina **R** serijos organinių šviestukų sluoksnių energinių lygmenų schema

Detali **R** serijos šviestukų sluoksnių struktūra pateikta 2 lentelėje. Čia taip pat pateikta emisinio sluoksnio sudėtis (skliausteliuose esantis skaičius rodo spindulio dalį emisiniame sluoksnyje).

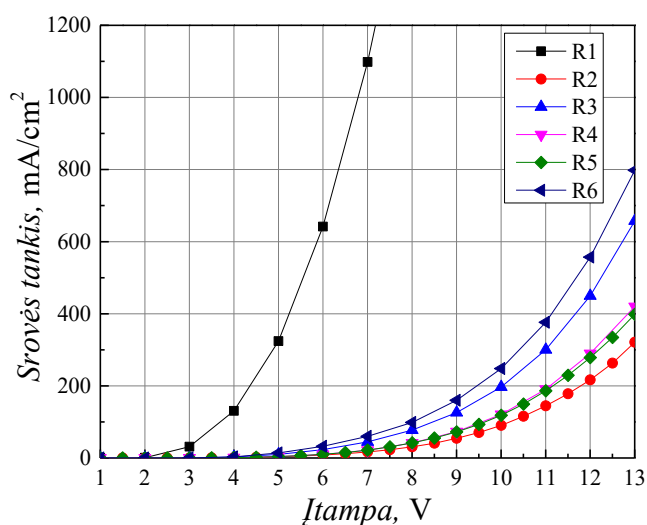
2 lentelė. **R** serijos organinių šviestukų sluoksnių storiai ir emisinio sluoksnio sandara

Šviestukas	ITO	NPB	TCTA	Emisinis sluoksnis	TPBi	LiF/Al
<b>R1</b>	150 nm	60 nm	5 nm	TPA-DCPP 20 nm	30 nm	0,8/100 nm
<b>R2</b>	150 nm	60 nm	5 nm	TPBi:TPA-DCPP (10 %) 20 nm	30 nm	0,8/100 nm
<b>R3</b>	150 nm	60 nm	5 nm	TPBi:TPA-DCPP (20 %) 20 nm	30 nm	0,8/100 nm
<b>R4</b>	150 nm	60 nm	15 nm	TPBi:TPA-DCPP (10 %) 20 nm	30 nm	0,8/100 nm
<b>R5</b>	150 nm	60 nm	×	TPBi:TPA-DCPP (10 %) 20 nm	30 nm	0,8/100 nm
<b>R6</b>	150 nm	60 nm	5 nm	TPBi:TPA-DCPP (2 %) 20 nm	30 nm	0,8/100 nm

Iš lentelės matome, kad šviestuko **R1** emisinis sluoksnis yra grynas raudono spindulio sluoksnis. Visų kitų **R** serijos šviestukų emisinis sluoksnis yra TPBi medžiagos matrica legiruota raudonu šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos spinduliu. TPA-DCPP medžiaga pasižymi stipriu fluorescencijos koncentraciniu gesinimu [13], todėl, norint pasiekti aukštą prietaiso našumą, reikia atskirti spindulio molekules erdvėje. Erdvinio atskyrimo ir energijos pernašos į spindulio funkcijas ir atlieka TPBi matrica.

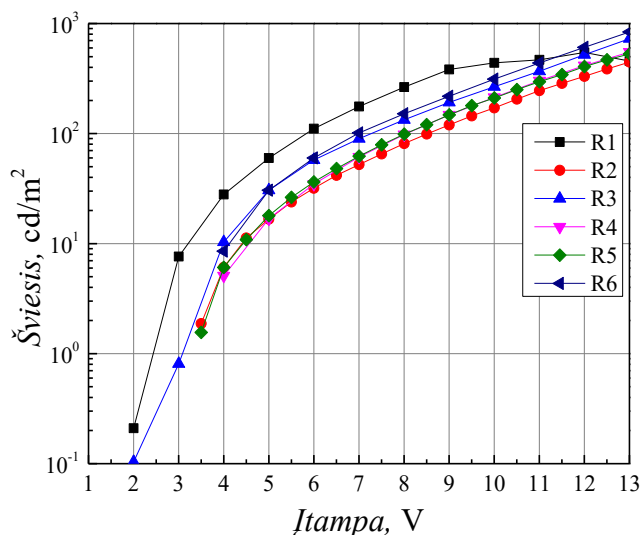


**R** serijos organinių šviestukų voltamperinės charakteristikos pateiktos 10 paveikslėlyje. Matome, kad emisiniame sluoksnyje nenaudojant matricos šviestuko **R1** voltamperinė charakteristika yra kitokia nei šviestukų su TPBi medžiaga voltamperinės charakteristikos. Šio šviestuko emisinis sluoksnis yra suformuotas tik iš raudono spinduolio medžiagos ir skylėms nereikia įveikti TPBi medžiagos barjero, kad patektų į emisinį sluoksnį, dėl to prietaisu gali tekėti aukštesnė srovė. Kai šviestukas yra suformuotas naudojant TPBi matricą, voltamperinė charakteristika yra daug lėtesnė nei **R1** šviestuko. Dėl glaudaus TPA-DCPP molekulių pakavimosi **R1** šviestuko emisiniame sluoksnyje susiformuoja labai didelio laidumo sritys, kurios gali dar labiau padidinti prietaisu tekančią srovę.



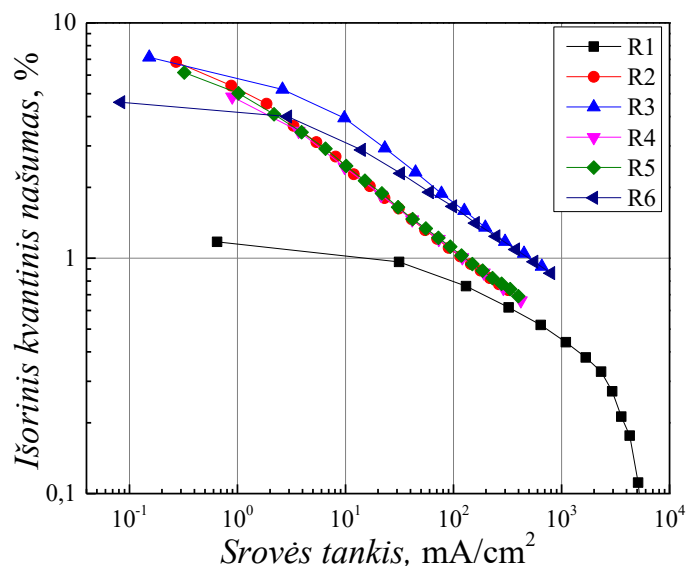
**10 pav.** R serijos organinių šviestukų voltamperinių charakteristikų grafikas

Šviestuko įsijungimo įtampa yra prijungta išorinė įtampa, kai prietaisas pradeda šviesti. Šviestukai **R2**, **R4**, **R5** ir **R6** įsijungia, kai išorinė įtampa pasiekia 3,5-4 V (11 pav.). Tipinės raudonų organinių šviestukų įsijungimo įtampos yra 2-3 V. Būtent šiame įtampų diapazone įsijungia šviestukai **R1** ir **R3**. Šviestuko **R1** įsijungimo įtampa yra 2 V ir to priežastis yra kvantinės duobės formos emisinio sluoksnio energiniai lygmenys (žr. 9 pav.). Elektronams iš katodo reikia peršokti elektronų injekcijos sluoksnio TPBi barjerą, o skylėms iš anodo reikia peršokti skylių injekcijos ir elektronų blokavimo sluoksnių barjerus. Šių energinių barjerų aukščių suma yra maždaug 1,8 eV. Krūvininkai atsidūrę emisiniame sluoksnyje suformuoja eksitonus ir rekombinuoja. Šviestukas **R3** įsijungia kai išorinė įtampa yra 3 V. Įsijungimo įtampa yra aukštesnė nei **R1** šviestuko, dėl to, kad skylėms reikia įveikti papildomą 0,5 eV barjerą iš TCTA į emisinio sluoksnio matricą. **R3** įsijungia anksčiau už likusius šviestukus, nes **R3** emisiniame sluoksnyje yra 20 procentų TPA-DCPP spinduolio molekulių ir krūvininkai greičiau susitinka spinduolio molekulėje.



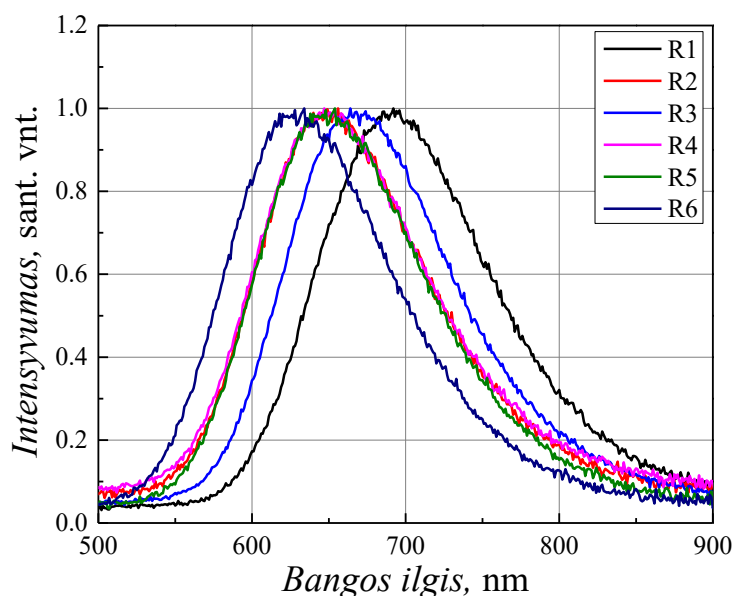
**11 pav.** R serijos šviestukų šviesio charakteristikų grafikas

Organiniai šviestukai pasižymėjo gana aukštu išoriniu kvantiniu našumu. 12 paveikslėlyje pateiktame grafike matome visų R serijos šviestukų išorinio kvantinio našumo priklausomybes nuo srovės tankio. Iš grafiko matyti, kad visi šviestukai, kurių emisinis sluoksnis yra TPBi legiruotas raudonu spinduoliu, demonstruoja didesnę nei 4,5 % išorinį kvantinį našumą mažų srovių riboje. Augant prietaisu tekančiai srovei, išorinis kvantinis našumas sparčiai krenta (*roll-off* efektas). Aukščiausiu išoriniu kvantiniu našumu pasižymi R3 šviestukas, šio šviestuko EQE=7,1 %. Labai panaši yra R2 šviestuko išorinio kvantinio našumo vertė – 6,9 %. Nagrinėtame darbe [13] išmatuotos R2 ir R3 struktūros šviestukų išorinio kvantinio našumo vertės yra aukštesnės (atitinkamai 9,6 % ir 9,8 %) už išmatuotąsias šiame tyrime. To priežastis gali būti [13] darbo autorių nekorektiškai įvertintas EQE. Autoriai neatskleidžia, kokių metodu matavo išorinį kvantinį našumą, o tokiais atvejais neretai būna taip, jog matavimas vyko su paprastu spektrometru, nenaudojant integruojančios sferos, ir buvo laikoma, kad šviestuko spektrinė galia pasiskirsto pagal Lambertinį skirstinį ir išorinio kvantinio našumo vertė yra išskaičiuojama didesnė. Realus šviestuko spektrinės galios skirstinys nėra Lambertinis, o realus, integruojančia sfera išmatuotas, išorinis kvantinis našumas yra mažesnis. Šviestukų R4 ir R5 išorinis kvantinis našumas ir išorinio kvantinio našumo kritimas yra panašūs į R2 šviestuko charakteristiką, tai tik parodo, kada plonas skylių pernašos ir eksitonų blokavimo sluoksnis neturi didelės įtakos prietaiso našumui. Mažiausią išorinį kvantinį našumą demonstruoja R1 šviestukas. Maksimali išmatuota R1 šviestuko išorinio kvantinio našumo vertė yra 1,2 %. Šviestuko R1 našumas yra daug mažesnis už šviestukus, kurių emisinis sluoksnis yra su TPBi matrica, nes TPA-DCPP pasižymi labai stipriu koncentraciniu fluorescencijos gesinimu. O jei spinduolio TPA-DCPP molekulių dalis TPBi matricoje yra santykinai mažesnė – koncentracinio gesinimo nelieka, tačiau šviesą emituojančių molekulių skaičiaus nepakanka efektyviai emisijai ir prietaiso našumas taip pat sumažėja – R6 šviestukas turi maksimalų 4,6 % išorinį kvantinį našumą.



**12 pav.** R serijos šviestukų išorinio kvantinio našumo priklausomybės nuo srovės tankio grafikas

13 paveikslėlyje pateikti sunormuoti R serijos šviestukų su raudonu šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos spindulių TPA-DCPP elektroliuminescencijos spektrai. Iš grafiko matome, kad ilgiausio bangos ilgio šviesą emituoja R1 šviestukas, jo emisijos maksimumas yra ties 700 nm. Įterpiant spindulį į matricią, elektroliuminescencijos bangos ilgis mažėja – fotono energija didėja. Taip gali vykti dėl sumažėjusio aplinkos poliškumo ir dėl agregatų susidarymo nulemtu juostų skilimo [14]. Kuo mažesnė spindulio koncentracija emisinio sluoksnio matricoje – tuo mažesnę bangos ilgį emituoja šviestukas. Šviestukų elektroliuminescencijos spektrai yra platūs, Gauso varpo formos, ir juose nėra stebimos papildomos emisijos smailės, tai rodo, kad visa šviesa yra generuojama spindulio molekulėse, o ne matricos ar matricos-spindulio agregatų.



**13 pav.** Normuoti R serijos šviestukų elektroliuminescencijos spektrai

Labai svarbus šviestukų parametras yra spalvinės koordinatės. **R** serijos šviestukų CIE 1931 spalvinės koordinatės yra pateiktos 3 lentelėje.

**3 lentelė.** **R** serijos šviestukų CIE 1931 spalvinės koordinatės

Šviestukas	x koordinatė	y koordinatė
<b>R1</b>	0,7	0,30
<b>R2</b>	0,64	0,36
<b>R3</b>	0,67	0,33
<b>R4</b>	0,64	0,37
<b>R5</b>	0,63	0,37
<b>R6</b>	0,61	0,38

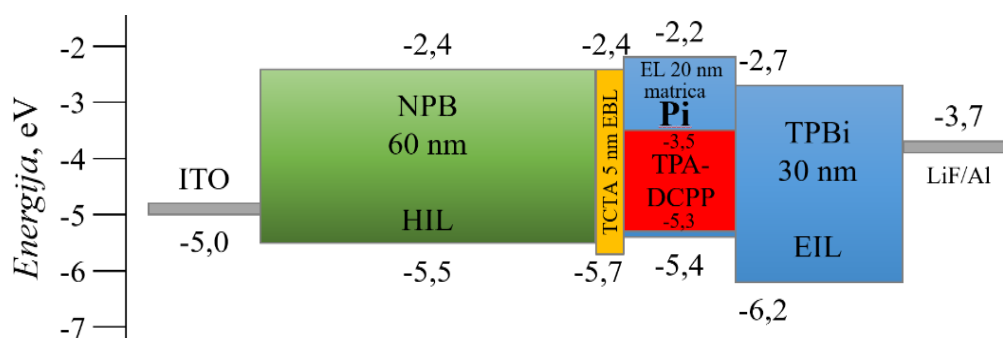
**R** serijos šviestukai yra raudonoje – raudonai oranžinėje spalvų erdvės dalyje, kuo didesnė raudono spindulio dalis emisiniame sluoksnyje – tuo raudonesnę šviesą emituoja šviestukas.

## 4.2. Pi serijos šviestukai

### 4.2.1. Neoptimizuoti šviestukai

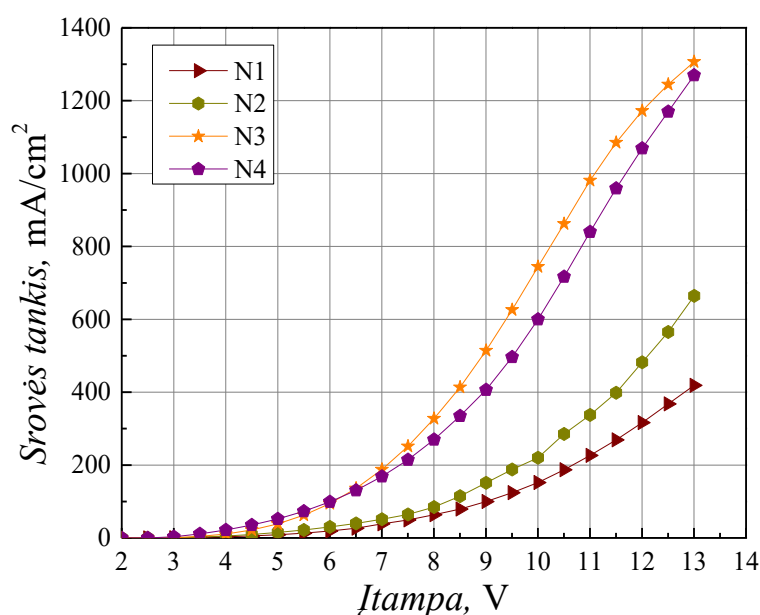
Siekiant rasti alternatyvą brangiam komerciniam TPBi junginiui, emisinio sluoksnio matricai formuoti, Fotonikos ir nanotechnologijų institute atlikto tyrimo metu buvo surasta, kad energija iš matricos į spinduolį puikiai turėtų būti pernešama matricos medžiagomis parinkus KTU sintetintus fenantroimidazolo junginius **2PiPt** ir **2PiCz**. Atlikus opinius matavimus ir skaičiavimus nuspręsta, kad geriausiai energija iš matricos į spinduolį bus pernešama, kai emiterio koncentracija matricoje yra 2 %. Atsižvelgiant į **R** serijos šviestukų rezultatus taip pat nuspręsta **Pi** serijos matricas legiruoti ir 10 % spindulio koncentracija. Pirmu artėjimu šviestukai buvo gaminti naudojant tokius pat, kaip ir **R** serijoje sluoksnių storius.

14 paveikslėlyje pateikta **Pi** serijos šviestukų sluoksnių struktūros schema. **Pi** pažymėta emisinio sluoksnio matrica. Kalbant apie atskirus prietaisus **N1** bus šviestukas su **2PiPt** matrica legiruota 2 % spindulio, o **N2** – legiruota 10 % spindulio. Atitinkamai bus vadinami ir šviestukai su **2PiCz** matricos medžiaga: **N3** (legiruota 2 %) ir **N4** (legiruota 10 %). Šviestukai pažymėti **N**, nes yra neoptimizuoti.



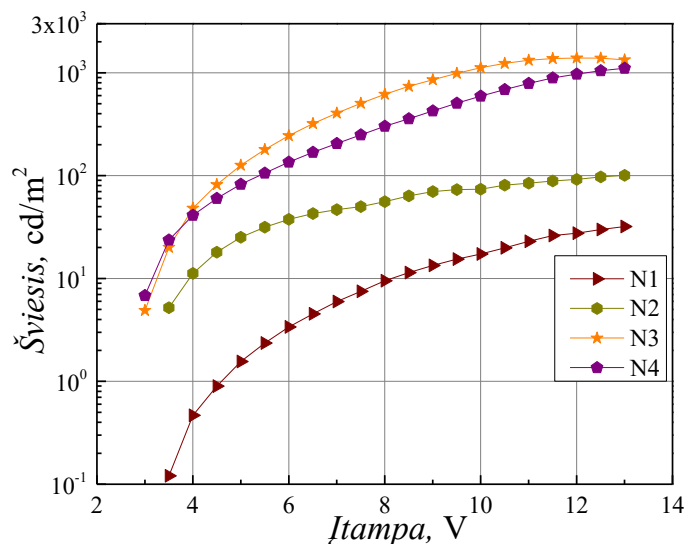
**14 pav.** Neoptimizuotų **Pi** serijos organinių šviestukų sluoksnių struktūros diagrama

Išmatuotos **Pi** serijos šviestukų voltamperinės charakteristikos yra pateiktos 15 paveikslėlyje. Iš grafiko matome, kad šviestukais su **2PiPt** medžiaga teka daug mažesnės srovės nei šviestukais su **2PiCz** matricos medžiaga. Kadangi visų neoptimizuotų **Pi** serijos šviestukų sluoksnių storiai yra vienodi, galima teigti, kad šviestuke su medžiaga **2PiPt** krūvininkų balansas yra daug prastesnis nei šviestuke su **2PiCz** matrica. Šviestukai su **2PiCz** medžiaga įgauna organiniams šviestukams būdingą voltamperinės charakteristikos pavidalą beveik 3 V mažesnėje įtampoje nei šviestukai su **2PiPt** matrica. Akivaizdu, kad krūvininkų injekcija į šviestukų emisinius sluoksnius su **2PiCz** matrica yra daug geresnė nei į **2PiPt** matrica, tai gali paaiškinti ir toliau aptariamus rezultatus.



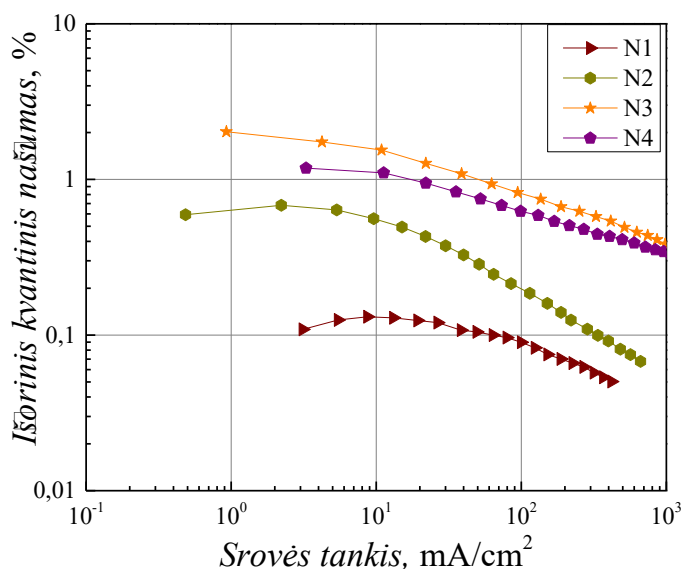
**15 pav.** Neoptimizuotų **Pi** serijos organinių šviestukų voltamperinės charakteristikos

Neoptimizuotų **Pi** serijos šviestukų įsijungimo įtampos taip pat skirtingos. **N3** ir **N4** šviestukai įsijungia kai prijungta išorinė įtampa yra 3 V. Kai prijungta išorinė įtampa viršija 3,5 V, įsijungia ir šviestukai su **2PiPt** matrica. Tačiau **N1** šviestuko šviesis yra daugiau nei eile mažesnis nei kitų šiame skyrelyje aptariamų šviestukų. 16 paveikslėlyje pateiktame šviesio grafike matome, kad šviestukai su **2PiCz** matrica pasižymi daugiau nei eile didesniu šviesiu nei šviestukai su **2PiPt**. Šviestukai **N4** ir **N3** demonstruoja maksimalų 1400 cd/m<sup>2</sup> šviesį, o **N1** ir **N2** atitinkamai tik 30 cd/m<sup>2</sup> ir 100 cd/m<sup>2</sup>. Atsižvelgiant į šviestukų su **2PiPt** medžiaga voltamperinę charakteristiką ir energinius matricos ir spinduolio lygmenis, toks mažas šviesis gali būti nulemtas prasto krūvininkų balanso emisiniame sluoksnyje, o taip pat tripletinių sužadinių grįžimo į matricą ir nespindulinio relaksavimo joje. Tripletiniai eksitonai iš spinduolio grįžta į matricą dėl labai artimų tripletinių lygmenų (skirtumas tik 50 meV). Kadangi matricoje **2PiPt** fosforescencija nevyksta – eksitonai rekombinuoja nespinduliniu būdu.



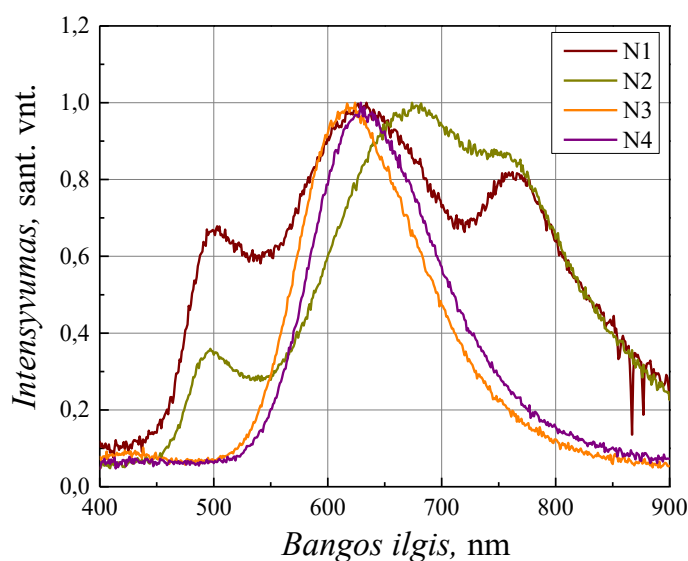
**16 pav.** Neoptimizuotų **Pi** serijos organinių šviestukų šviesio charakteristikos

Neoptimizuotų organinių šviestukų su **Pi** serijos medžiagomis išorinio kvantinio našumo charakteristikos pateiktos 17 paveikslėlyje. Akivaizdu, kad šviestukai su **2PiCz** matrica demonstruoja aukštesnį išorinį kvantinį našumą. Taip pat pažymėtina yra tai, kad šviestukams su skirtingomis matricomis išorinio kvantinio našumo priklausomybė nuo spinduolio koncentracijos emisiniame sluoksnyje yra skirtinga. Organinių šviestukų su **2PiPt** matrica išorinis kvantinis našumas didinant spinduolio molekulių koncentraciją šviestuko emisiniame sluoksnyje didėja nuo 0,1 %, kai spinduolio koncentracija 2 % iki 0,7 % kai spinduolio koncentracija 10 %. Priešingai elgiasi **N3** ir **N4** šviestukai. Čia šviestuko **N3** išorinis kvantinis našumas yra 2 %, o šviestuko **N4** – 1,2 %. Tokios išorinio kvantinio našumo vertės taip pat gali būti nulemtos neoptimizuotos **Pi** serijos šviestukų sandaros. Norint gauti aušto išorinio kvantinio našumo prietaisus reikia suformuoti tokią sandarą, kad būtų pasiektas puikus srovių balansas.



**17 pav.** Neoptimizuotų **Pi** serijos šviestukų išorinio kvantinio našumo charakteristikos

18 paveikslėlyje matome neoptimizuotų **Pi** serijos šviestukų elektroliuminescencijos spektrus. Šviestukų su **2PiCz** matrica elektroliuminescencijos spektrai yra bestruktūriai – stebima tik viena emisijos smailė. Kaip ir **R** serijos šviestukų atveju mažinant raudono spindulio TPA-DCPP koncentraciją emisiniame sluoksnyje emisijos maksimumas slenkasi į mėlyną pusę. Šviestuko **N4** emisijos smailė yra ties 630 nm bangos ilgiu, t. y. 20 nm į mėlyną pusę lyginant su **R2** šviestuko emisijos smailės padėtimi. Šviestuko **N3** emisija yra paslinkta dar 10 nm ir jos maksimumas yra ties 620 nm bangos ilgiu. Šviestukai **N3** ir **N4** emituoja oranžinės spalvos šviesą. Lyginant su **R6** ir **R2** šviestukų spektrais, akivaizdus poslinkis gali būti nulemtas mažesnio TPA-DCPP molekulių agregavimosi **2PiCz** matricoje.



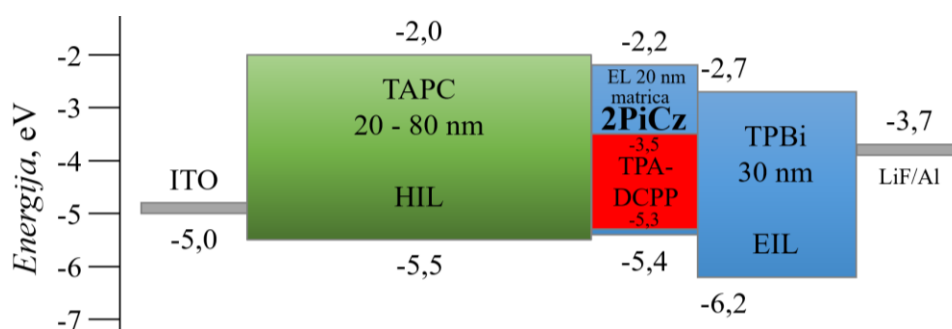
**18 pav.** Normuoti neoptimizuotų **Pi** serijos šviestukų elektroliuminescencijos spektrai

Nagrinėjant šviestukų **N1** ir **N2** spektrus matome, kad juose yra po tris emisijos smailes. Centrinė abiejų spektrų smailė yra emisija iš TPA-DCPP molekulių. Legiruoiant emisinį sluoksnį 2 % spindulio koncentracija TPA-DCPP emisijos maksimumas yra 630 nm. Tačiau legiruoiant emisinį sluoksnį 10 % spindulio koncentracija, TPA-DCPP molekulės agreguoja ir šviestuko **N2** emisijos maksimumas yra 675 nm. Abiejų šviestukų su **2PiPt** medžiaga spektruose yra stebimos dar dvi emisijos komponentės. Iš FNI atliktų tyrimų žinoma, kad medžiagos **2PiPt** fluorescencijos maksimumas yra ties 500 nm, todėl šviestukų **N1** ir **N2** spektruose stebima 500 nm bangos ilgio komponentė yra sąlygota emisinio sluoksnio matricos. Matricos emisijos dalis šviestukų spektruose pasirodo dėl keliomis eilėmis sumažėjusios TADF spindulio emisijos. Kaip minėta anksčiau, dėl artimų matricos tripleto ir spindulio tripleto lygmenų vyksta sužadavimo grįžimas atgal į matricą, kur sužadinimas relaksuoja nespinduliniu būdu, dėl ko ir prietaiso našumas ženkliai krenta. Pagal 500 nm komponenčių intensyvumo skirtumą akivaizdu, kad kai spindulio molekulių dalis emisiniame sluoksnyje yra didesnė, likutinė emisija iš spindulio molekulių yra intensyvesnė ir matricos emisijos indėlis santykinai yra mažesnis. Ilgabangė 760 nm emisijos komponentė išryškėja tik aukštų įtampų

diapazone, ją lemia juostos skilimas dėl agregatų susidarymo, o šios smailės išryškėjimo priežastis gali būti fluorescencijos intensyvumo iš spinduolio molekulių sumažėjimas. Iš šių rezultatų matome, kad medžiaga **2PiPt** nėra tinkama legiruoti TPA-DCPP spinduoliu, todėl tyrimą tęsiame tik su fenantroimidazolo-karbazolo **2PiCz** medžiaga.

#### 4.2.2. Skylių injekcijos sluoksnio optimizavimas

Siekiant pagaminti našius raudonus šiluma aktyvuojama uždelstą fluorescencija pasižyminčius šviestukus reikia optimizuoti organinio šviestuką sandarą, kad būtų išpildyta optimalaus srovių balanso sąlyga. Iš pradžių atlikome skylių injekcijos sluoksnio optimizavimą. Siekiant supaprastinti šviestuko sandarą, du skylių injekcijos ir pernašos sluoksniai NPB ir TCTA buvo pakeisti vienu TAPC medžiagos sluoksniu, kuris turi labai artimą matricos medžiagai HOMO lygmenį ir aukštesnį nei matricos medžiaga LUMO lygmenį elektronų blokavimui. Buvo pagaminti 19 paveikslėlyje pateiktos struktūros prietaisai su skirtingu skylių injekcinio sluoksnio storiumi. Skylių injekcinio sluoksnio storis šiuose prietaisuose kito nuo 20 nm iki 80 nm.



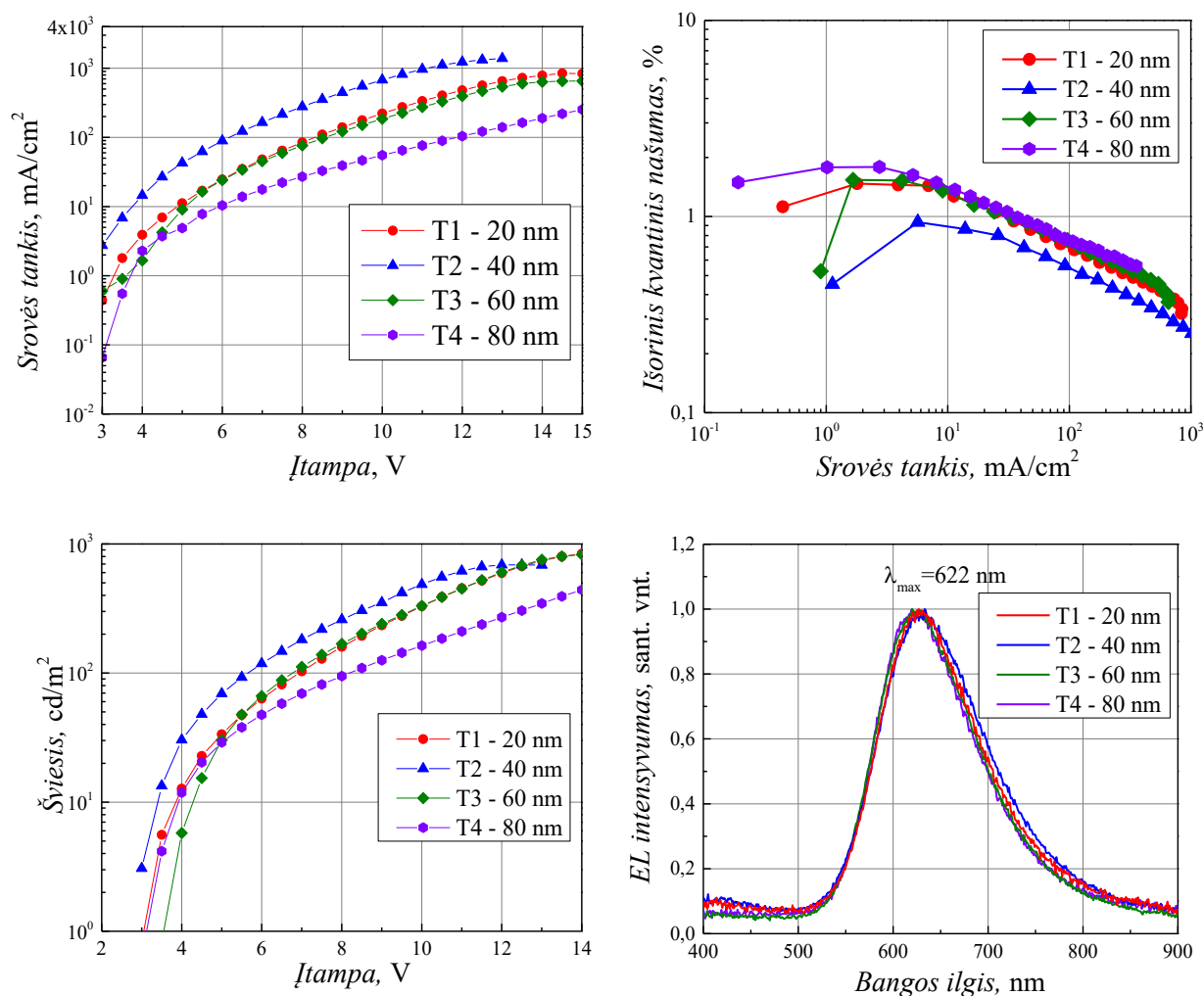
**19 pav.** Organinių šviestukų sluoksnių struktūros diagrama, kaip atliekamas skylių injekcinio sluoksnio optimizavimas

Kadangi neoptimizuotos struktūros prietaisai su 2 % spinduolio koncentracija emisiniame sluoksnyje demonstravo aukštesnį išorinį kvantinį našumą, optimizuojant skylių injekcinio sluoksnio storį buvo gaminami tik 2 % legiravimo šviestukai. Šie šviestukai pažymėti **T1**, **T2**, **T3** ir **T4** atitinkamai su 20 nm, 40 nm, 60 nm ir 80 nm storio TAPC skylių injekcijos sluoksniu.

20 paveikslėlyje pateiktos šviestukų su skirtingais skylių injekcijos sluoksnių storiais voltamperinės, išorinio kvantinio našumo bei šviesio charakteristikos, taip pat šviestukų elektroluminescencijos spektrai. Žvelgiant į išorinio kvantinio našumo priklausomybes matome, kad našiausi šviestukai buvo su stambiausiu skylių injekciniu sluoksniu. Deja, voltamperinės charakteristikos grafikas rodo aukštą šviestuko su 80 nm skylių injekcijos sluoksniu varžą. Šviestuku negali tekėti aukšta srovė ir dėl krūvininkų stygiaus emisiniame sluoksnyje šviestukas demonstruoja žemą šviesio vertę. Kai skylių injekcijos sluoksnis yra 20 – 40 nm šviestuko varža yra nedidelė, prietaisu gali tekėti aukšta srovė. Dėl didelio kiekio krūvininkų emisiniame sluoksnyje šviestukai



pasiekia aukštas šviesio vertes. Iš išorinio kvantinio našumo grafiko matome, kad šviestukai su 40 nm skylių injekcijos sluoksniu yra labai nenašūs – demonstruoja tik iki 1 procento išorinį kvantinį našumą. Šviestukai su ploniausiu skylių injekciniu sluoksniu yra šiek tiek našesni, visgi, jų išorinis kvantinis našumas yra tik 1,4 %. Šviestukai, kurių skylių injekcinis sluoksnis yra 60 nm pasižymi gana aukštu srovės tankiu, 1,6 % išoriniu kvantiniu našumu ir didžiausia iš visų šiame skyrelyje aprašomų šviestukų šviesio verte, taigi iš 20 paveikslėlyje pateiktų rezultatų galime daryti išvadą, jog optimalus skylių injekcinio sluoksnio storis yra apie 60 nm. Iš šių šviestukų elektroluminescencijos spektrų grafiko matome, kad visų šviestukų elektroluminescencijos spektrai sutampa, taigi skylių injekcinio sluoksnio storio pakitimai nedaro įtakos šviestuko emisijos bangos ilgiui.



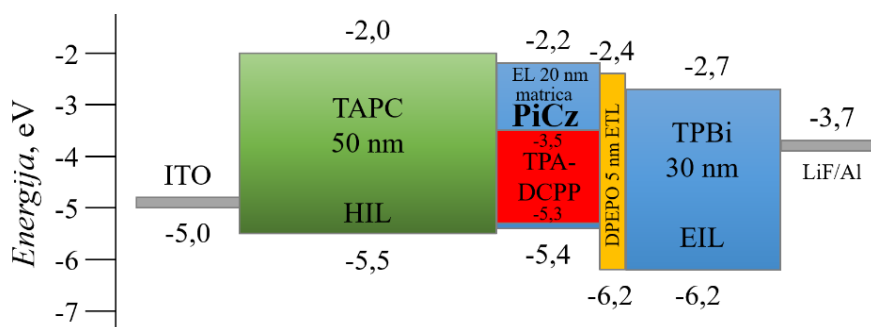
**20 pav.** Šviestukų su skirtingu skylių injekcijos sluoksnio storio voltamperinės, išorinio kvantinio našumo bei šviesio charakteristikos ir elektroluminescencijos spektrai

#### 4.2.3. Elektronų injekcijos sluoksnių optimizavimas

Nagrinėjant organinių šviestukų sluoksnių energinių lygmenų schemą (19 pav.) matome, kad elektronai iš katodo eina per TPBi medžiagos sluoksnį ir pasiekę TPBi – emisinio sluoksnio sandūrą

turi įveikti 0,5 eV barjerą. Toks aukštas barjeras šviestuko struktūros viduje gali stipriai mažinti šviestuko našumą, nes sandūroje užsilaikantys elektronai, gali sulaukti per emisinį sluoksnį ateinančių teigiamų krūvininkų ir rekombinuoti nespinduliniu būdu. Siekiant palengvinti elektronų injektorį į emisinį sluoksnį, tarp emisinio ir elektronų injekcijos sluoksnio buvo suformuotas papildomas elektronus pernešantis sluoksnis iš DPEPO medžiagos. DPEPO medžiaga pasirinkta dėl geros elektronų pernašos ir dėl -2,4 eV LUMO lygmens, kuris sukuria papildomą lygmenį elektronams iš žemos energijos LUMO lygmens TPBi medžiagoje pereiti į aukštesnės energijos emisinio sluoksnio matricą. Formuojant šviestukus pasibaigė medžiagos **2PiCz** šaltinis. Išanalizavus FNI turimų panašių medžiagų foto-fizikines savybes buvo nuspręsta vietoj pasibaigusios medžiagos naudoti labai panašų junginį **PiCz**, kuris nuo **2PiCz** skiriasi tuo, kad yra tik viena fenantroimidazolo šaka. Šių medžiagų HOMO ir LUMO energiniai lygmenys taip pat yra identiškos padėtyse: -5,3 eV ir -2,2 eV. Dėl pasikeitusios matricos molekulių erdvinės struktūros reikia pakoreguoti spinduolio koncentraciją emisiniame sluoksnyje, kad būtų pasiektas didžiausias prietaiso našumas.

21 paveikslėlyje yra pateikta šviestukų su medžiaga **PiCz** emisiniame sluoksnyje struktūros diagrama.



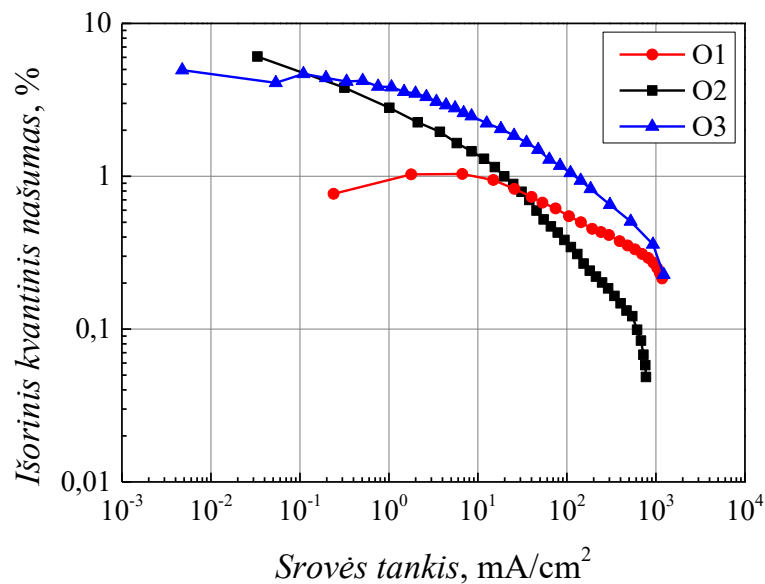
**21 pav.** Šviestukų su emisinio sluoksnio matricos medžiaga **PiCz** struktūros diagrama

4 lentelėje yra surašyta detali šviestukų su emisinio sluoksnio matricos medžiaga **PiCz** sluoksnių struktūra.

**4 lentelė.** O serijos organinių šviestukų sluoksnių storiai ir emisinio sluoksnio sandara

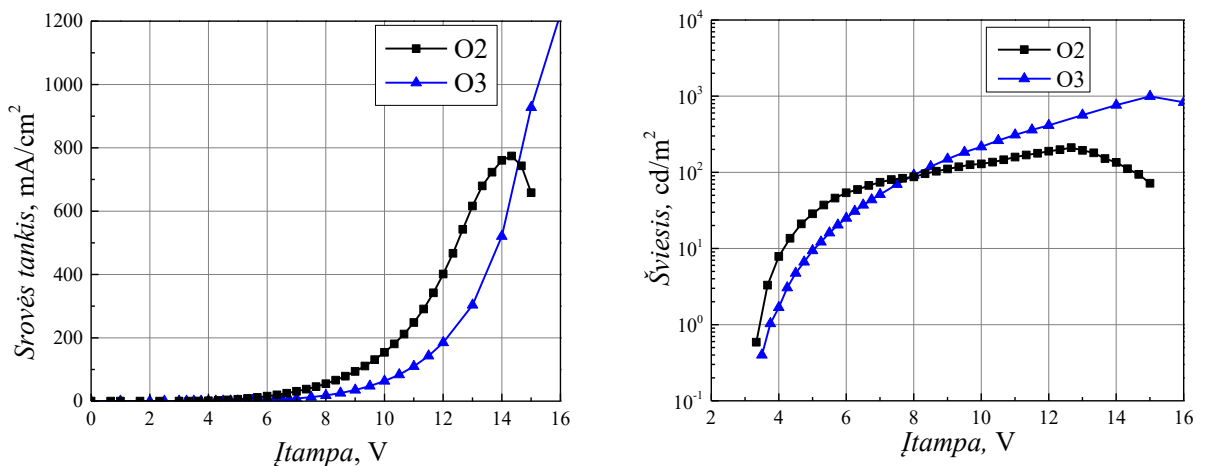
Šviestukas	ITO	TAPC	Emisinis sluoksnis	DPEPO	TPBi	LiF/Al
<b>O1</b>	150 nm	50 nm	<b>PiCz</b> :TPA-DCPP (2%) 20 nm	5 nm	30 nm	0,8/100 nm
<b>O2</b>	150 nm	50 nm	<b>PiCz</b> :TPA-DCPP (4%) 20 nm	5 nm	30 nm	0,8/100 nm
<b>O3</b>	150 nm	50 nm	<b>PiCz</b> :TPA-DCPP (4%) 20 nm	5 nm	50 nm	0,8/100 nm

Kaip matome iš 22 paveikslėlyje pateikto **O1** šviestuko išorinio kvantinio našumo grafiko, šviestukas su emisinio sluoksnio matrica iš **PiCz** medžiagos ir 2 procentų spinduolio TPA-DCPP koncentracija emisiniame sluoksnyje pasižymi tik 1 % išoriniu kvantiniu našumu. Padidinus spinduolio koncentraciją iki 4 % šviestuko išorinis kvantinis našumas stipriai pagerėja.



**22 pav.** Šviestukų su emisinio sluoksnio matrica **PiCz** išorinio kvantinio našumo grafikas

Buvo pagaminti šviestukai su skirtingu elektronų injekcijos sluoksnio TPBi storiu ir 4 procentų spinduolio koncentracija emisiniame sluoksnyje (šviestukai **O2** ir **O3**). Kaip matome iš 22 paveikslėlyje esančių šviestukų **O2** ir **O3** išorinio kvantinio našumo charakteristikų, šviestukas su 30 nm storio TPBi elektronų injekcijos sluoksniu **O2** demonstruoja iki 6 % išorinį kvantinį našumą, tačiau šio šviestuko našumas krenta labai staigiai. Šviestuko kvantinio našumo mažėjimas taip pat gerai matomas iš 23 paveikslėlyje pateiktų voltamperinės ir šviesio charakteristikos. Srovei prietaise pradėjus sparčiai augti šviestuko šviesis kinta labai lėtai.

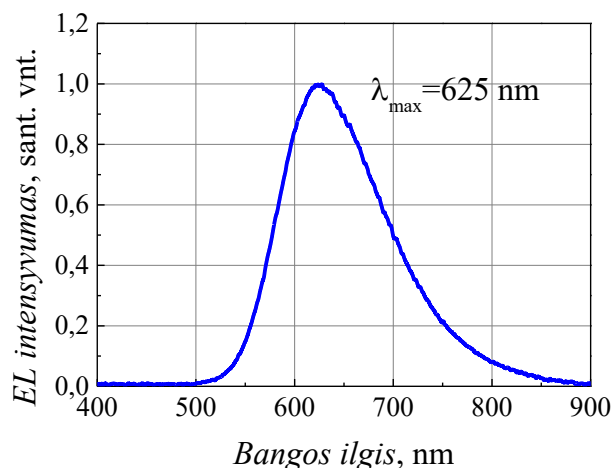


**23 pav.** Šviestukų su 4 procentų spinduolio koncentracija emisiniame sluoksnyje voltamperinės ir šviesio charakteristikos

Elektronų injekcijos sluoksnio TPBi storį padidinus iki 50 nm šviestuko įsijungimo įtampa šiek tiek padidėjo ir maksimalus kvantinis našumas nukrito iki 5 %. Dėl šiek tiek padidėjusio šviestuko varžos prietaisu tekanti srovė ima sparčiai didėti prie didesnių išorinių įtampų, bet šviestuko

emisijos šviesis auga visame įtampų diapazone ir **O3** šviestuko kvantinio našumo kritimas yra daug lėtesnis nei **O2** šviestuko.

24 paveikslėlyje pateiktas šviestukų su 4 procentų spinduolio TPA-DCPP koncentracija emisiniame sluoksnyje elektroliuminescencijos spektras. Iš grafiko matoma, kad šviestukų emisijos maksimumas yra ties 625 nm bangos ilgiu.



**24 pav.** Šviestukų su 4 procentų spinduolio koncentracija emisiniame sluoksnyje elektroliuminescencijos spektras

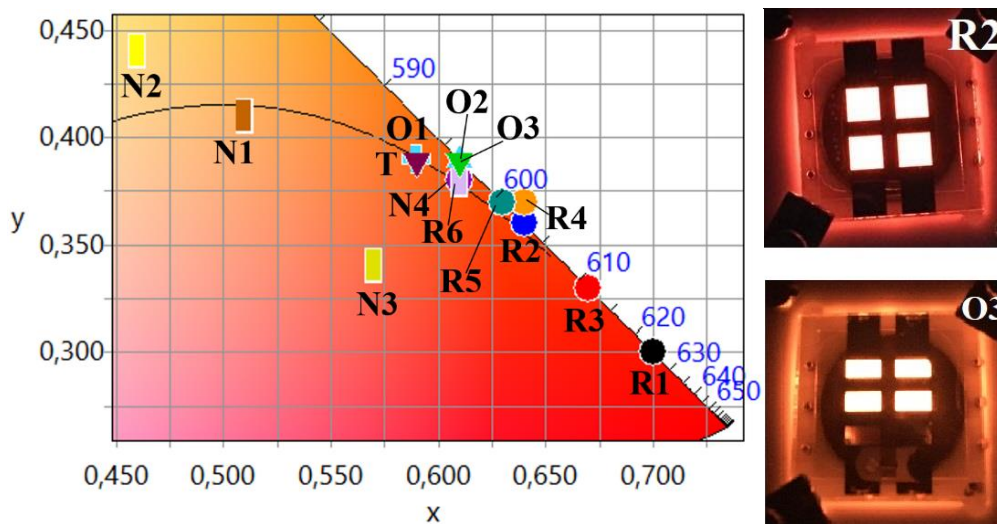
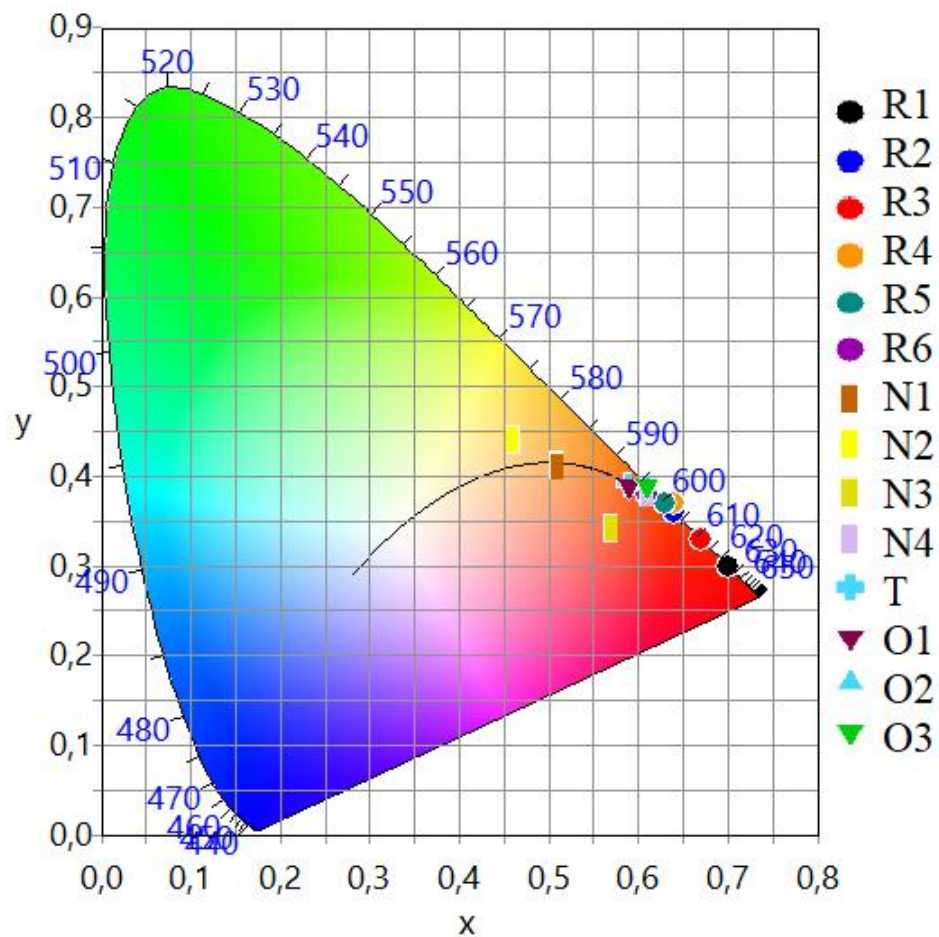
#### 4.2.4. Šviestukų spalvinės charakteristikos

**Pi** serijos šviestukų spalvinės koordinatės yra pateiktos 5 lentelėje. Tyrimo metu pagaminti organiniai šviestukai emituoja raudonai oranžinės spalvos šviesą. O didžiausią įtaką emisijos spalvai turi raudono spinduolio TPA-DCPP koncentracija šviestuko emisinio sluoksnio matricoje – kuo didesnė spinduolio koncentracija – tuo raudonesnę šviesą emituoja šviestukas. Šviestukų **T1** – **T4** spalvinės koordinatės skiriasi viena nuo kitos tik trečiu ženklu po kablelio, todėl 5 lentelėje yra žymimi **T**.

**5 lentelė.** **Pi** serijos šviestukų CIE 1931 spalvinės koordinatės

Šviestukas	x koordinatė	y koordinatė
<b>N1</b>	0,51	0,41
<b>N2</b>	0,46	0,44
<b>N3</b>	0,57	0,34
<b>N4</b>	0,61	0,38
<b>T</b>	0,59	0,39
<b>O1</b>	0,59	0,39
<b>O2</b>	0,61	0,39
<b>O3</b>	0,61	0,39

Visų šio tyrimo metų pagamintų organinių šviestukų emisijos spalvos atidėtos 25 paveikslėlyje pateiktoje CIE 1931 diagramoje, čia taip pat demonstruojamos veikiančių šviestukų nuotraukos.



25 pav. Šviestukų emisijos spalvinės koordinatės CIE 1931 atvaizdavime ir veikiančių šviestukų nuotraukos

## Išvados

1. Šviestukai, turintys fenantroimidazolo-karbazolo (**PiCz**) matricą aktyvioje srityje, demonstruoja palyginamas charakteristikas (įsijungimo įtampa  $\sim 3$  V, šviesį  $1000 \text{ cd/m}^2$ , išorinį kvantinį našumą 6 %) kaip ir šviestukai su komercine TPBi matrica, todėl **PiCz** matrica yra tinkama alternatyva TPBi junginiui oranžinių – raudonų šviestukų su TADF spinduoliu gamybai.

2. Sukurta optimali oranžinio–raudono organinio TADF šviestuko su **PiCz** matrica ir spinduoliu TPA-DCPP sandara: ITO/ TAPC(50nm) / **PiCz**:TPA-DCPP(4 %)(20 nm) / DPEPO(5 nm) / TPBi(50 nm) / LiF(0,8 nm) / Al(100 nm), pasižyminti dideliu išoriniu kvantiniu našumu (5 %) ir mažu našumo nuokryčiu didinant srovės tankį (1 % per tris srovės tankio eiles).

3. Dėl žemo tripleto lygmens (artimo spinduolio tripletui) ir vykstančio tripletinio sužadavimo atgalinės pernašos į matricą, fenantroimidazolo-fentiazino **2PiPt** junginys nėra tinkama matrica TADF spinduoliui TPA-DCPP.

## Literatūros sąrašas

- [1] C. W. Tang *ir kiti*, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 12, (1987).
- [2] S. Reineke *ir kiti*, White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency, *Nature*, **459**, 7244, (2009).
- [3] K. Goushi *ir kiti*, Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion, *Nat. Photonics*, **6**, 4, (2012).
- [4] F. B. Dias *ir kiti*, Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer OLED emitters, *Adv. Mater.*, (2013).
- [5] T. Higuchi *ir kiti*, High-Efficiency White Organic Light-Emitting Diodes Based on a Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitter Combined with Green and Red Fluorescent Emitters, *Adv. Mater.*, **27**, 12, (2015).
- [6] V. Jankus *ir kiti*, Highly Efficient TADF OLEDs: How the Emitter-Host Interaction Controls Both the Excited State Species and Electrical Properties of the Devices to Achieve Near 100% Triplet Harvesting and High Efficiency, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 39, (2014).
- [7] H. Uoyama *ir kiti*, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature*, **492**, 7428, (2012).
- [8] Q. Zhang *ir kiti*, Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence, *Nat. Photonics*, **8**, 4, (2014).
- [9] H. Wang *ir kiti*, Novel thermally activated delayed fluorescence materials-thioxanthone derivatives and their applications for highly efficient OLEDs, *Adv. Mater.*, (2014).
- [10] I. S. Park *ir kiti*, Full-Color Delayed Fluorescence Materials Based on Wedge-Shaped Phthalonitriles and Dicyanopyrazines: Systematic Design, Tunable Photophysical Properties, and OLED Performance, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 11, (2016).
- [11] L. S. Cui *ir kiti*, Long-lived efficient delayed fluorescence organic light-emitting diodes using n-type hosts, *Nat. Commun.*, **8**, 1, (2017).
- [12] M. A. Baldo *ir kiti*, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature*, **395**, 6698, (1998).
- [13] S. Wang *ir kiti*, Highly Efficient Near-Infrared Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes Using a Phenanthrene-Based Charge-Transfer Compound, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **54**, 44, (2015).
- [14] S. Juršėnas, *Organiniai puslaidininkiai*. Vilnius: Vilniaus universitetas, (2008).
- [15] S. Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai*. Vilnius: Vilniaus universitetas, (2008).
- [16] W. Brütting, *Physics of organic semiconductors*. Weinheim: WILEY-VCH, (2005).
- [17] A. Köhler *ir kiti*, Triplet states in organic semiconductors, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, **66**, 4–

- 6, (2009).
- [18] P. W. Atkins *ir kiti*, *Molecular Quantum Mechanics*. New York: Oxford University Press, (1999).
- [19] S. Schols, *Device Architecture and Materials for Organic Light-Emitting Devices*. Dordrecht: Springer, (2011).
- [20] H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. Weinheim: WILEY-VCH, (2008).
- [21] C. Adachi, Third-generation organic electroluminescence materials, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 6, (2014).
- [22] S. Y. Lee *ir kiti*, High-Efficiency Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence from Phenoxaphosphine and Phenoxathiin Derivatives, (2016).
- [23] B. Frederichs *ir kiti*, Energy splitting between triplet and singlet exciplex states determined with E-type delayed fluorescence, *Chem. Phys. Lett.*, **460**, 1–3, (2008).
- [24] Y. Tao *ir kiti*, Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics, *Adv. Mater.*, **26**, 47, (2014).
- [25] T. Serevičius *ir kiti*, Enhanced electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence from a carbazole–triazine derivative, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 38, (2013).
- [26] G. Méhes *ir kiti*, Enhanced electroluminescence efficiency in a spiro-acridine derivative through thermally activated delayed fluorescence, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **51**, 45, (2012).
- [27] M. Pope *ir kiti*, Electroluminescence in Organic Crystals, *J. Chem. Phys.*, **38**, 8, (1963).
- [28] D. J. Gaspar *ir kiti*, *OLED fundamentals*. CRC Press, (2015).
- [29] D. Gebeyehu *ir kiti*, Highly efficient deep-blue organic light-emitting diodes with doped transport layers, *Synth. Met.*, **148**, 2, (2005).
- [30] T. Matsushima *ir kiti*, Extremely low voltage organic light-emitting diodes with p -doped alpha-sexithiophene hole transport and n -doped phenyldipyrenylphosphine oxide electron transport layers, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 25, (2006).
- [31] C. Adachi *ir kiti*, Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device, *J. Appl. Phys.*, **90**, 10, (2001).
- [32] M. C. Gather *ir kiti*, Recent advances in light outcoupling from white organic light-emitting diodes, *J. Photonics Energy*, **5**, 1, (2015).
- [33] G. Gu *ir kiti*, High-external-quantum-efficiency organic light-emitting devices, *Opt. Lett.*, **22**, 6, (1997).
- [34] C. Adachi *ir kiti*, Nearly 100 % internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device Nearly 100 % internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting



- device, **5048**, (2001).
- [35] T.-W. Koh *ir kiti*, Enhanced Outcoupling in Organic Light-Emitting Diodes via a High-Index Contrast Scattering Layer, *ACS Photonics*, **2**, 9, (2015).
- [36] NPB pardavėjo internetinis puslapis:  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/556696>. [Žiūrėta: 2018-05-15].
- [37] TAPC pardavėjo internetinis puslapis:  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/757284>. [Žiūrėta: 2018-05-15].
- [38] TPBi pardavėjo internetinis puslapis:  
<https://www.ossila.com/products/tpbi>. [Žiūrėta: 2018-05-15].
- [39] TCTA pardavėjo internetinis puslapis:  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/688053>. [Žiūrėta: 2018-05-15].
- [40] DPEPO pardavėjo internetinis puslapis:  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/805459>. [Žiūrėta: 2018-05-15].

ŠILUMA AKTYVUOJAMA UŽDELSTAJA FLUORESCENCIJA IR AUKŠTU NAŠUMU  
PASIŽYMINČIO RAUDONO ORGANINIO ŠVIESTUKO GAMYBA IR TYRIMAS

**Santrauka**

Šio darbo tikslas yra pagaminti šiluma aktyvuojama uždelstą fluorescencija pasižymintį našų raudoną organinį šviestuką ir ištirti šviestuko elektrines ir elektroluminescencines savybes. Pagamintos dvi organinių šviestukų serijos pavadintos **R** ir **Pi**. **R** serijos šviestukų emisinio sluoksnio matricai naudota TPBi medžiaga. O **Pi** serijos šviestukų emisinio sluoksnio matrica yra iš naujai sintetintų fenantroimidazolo junginių. Jei šviestuko aktyvi sritis yra grynas spinduolio sluoksnis, dėl stipraus koncentracinio gesinimo ir agregavimo šviestukas pasiekia 1,2 % išorinį kvantinį našumą ir spinduliuoja 710 nm bangos ilgio šviesą. Įterpus spinduolio molekules į matricą, ir erdviškai jas atskyrus, šviestukas demonstruoja aukštą, iki 7,2 % išorinį kvantinį našumą. O dėl sumažėjusio agregavimo šviestuko emisijos smailė pasislenka į mėlyną pusę lyginant su gryno emisinio sluoksnio šviestuko emisija.

Naudojant Kauno technologijos universiteto susintetintus fenantroimidazolo junginius, kurie, pagal Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Fotonikos ir nanotechnologijų instituto mokslininkų atliktą tyrimą, pasižymi gera energijos pernaša į spinduolį, pagaminti **Pi** serijos organiniai šviestukai su **2PiCz** ir **2PiPt** matricomis raudonam spinduoliui TPA-DCPP. Dėl žemo tripleto lygmens (artimo spinduolio tripletui) ir vykstančio tripletinio sužadinimo atgalinės pernašos į matricą, junginys **2PiPt** buvo atmestas kaip netinkamas.

Šviestuko su fenantroimidazolo-karbazolo matrica sandara buvo optimizuojama skylių injekcijos sluoksnio, elektronų injekcijos sluoksnio bei emisinio sluoksnio spinduolio koncentracijos optimizavimo etapais ir galiausiai buvo sukurta nauja optimali oranžinio–raudono šviestuko su šiluma aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos spinduoliu TPA-DCPP struktūra: ITO/TAPC(50nm) / **PiCz**:TPA-DCPP(4 %)(20 nm) / DPEPO(5 nm) / TPBi(50 nm) / LiF(0,8 nm) / Al(100 nm).

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH EFFICIENCY RED OLED  
BASED ON THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENCE

**Summary**

The aim of this work is to produce red thermally activated delayed fluorescence OLED featuring high efficiency and to study the electrical and electroluminescence properties of the device. Two series of organic light-emitting diodes named **R** and **Pi** have been manufactured. The emissive layer matrix for the **R** series OLEDs is TPBi and for **Pi** series devices – newly synthesized phenanthroimidazole compounds. If the emissive layer of the OLED is a pure emitter layer, due to strong concentration quenching and aggregation, the OLED exhibit 1.2% external quantum efficiency and emit light at 710 nm. OLED exhibits high, up to 7.2% external quantum yield when the emitter molecules are dispersed in the matrix. Due to reduced aggregation of the emitter molecules, the OLED emission blue shifts as compared to the emission of a pure emission layer OLED.

New phenanthroimidazole compounds synthesized at Kaunas University of Technology were employed to produce **Pi** series OLEDs. The compounds show a good energy transfer to the emitter, according to a study made by the scientists of Institute of Photonics and Nanotechnology at the Vilnius University Faculty of Physics. The analysis of electrical and optical characteristics showed that matrix **2PiPt** is not suitable due to triplet exciton back transfer caused by similar matrix and emitter triplet levels.

The structure of OLED fabricated using phenanthroimidazole-carbazole matrix was optimized by hole injection layer, electron injection layer and emitter concentration in the emissive layer optimization stages and eventually a new optimized orange–red thermally activated delayed fluorescence OLED structure was created: ITO/TAPC(50nm) / **PiCz**:TPA-DCPP(4 %)(20 nm) / DPEPO(5 nm) / TPBi(50 nm) / LiF(0,8 nm) / Al(100 nm).