



O L E K S A N D R B E Z V I K O N N Y I

**ORGANINIŲ
PUSLAIDININKIŲ,
SKIRTŲ ORGANINIAMS
ŠVIESOS DIODAMS,
TYRIMAI**

D A K T A R O D I S E R T A C I J O S
S A N T R A U K A

T E C H N O L O G I J O S
M O K S L A I , M E D Ž I A G Ų
I N Ž I N E R I J A (T 0 0 8)

K a u n a s
2 0 2 0

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

OLEKSANDR BEZVIKONNYI

ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ,
SKIRTŲ ORGANINIAMS ŠVIESOS
DIODAMS, TYRIMAI

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (T 008)

Kaunas, 2020

Disertacija rengta 2015–2019 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija T 008).

Mokslinis konsultantas:

Habil. dr. Dmytro VOLYNIUK (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Redagavo:

Aurelija Gražina Rukšaitė (leidykla „Technologija“).

Iš anglų kalbos vertė dr. Monika Čekavičiūtė (Kauno technologijos universitetas)

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008) – **pirmininkas;**

Dr. Mindaugas ANDRULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

Prof. Dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

Dr. Aurimas VYŠNIAUSKAS (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002);

Dr. Anca STANCULESCU (Nacionalinis medžiagų fizikos institutas, Rumunija, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2020 m. rugsėjo 4 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto Disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 30 00 42; faks. (370) 37 32 41 44; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacija išsiųsta 2020 m. rugpjūčio 4 d. Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

1. ĮVADAS

Mokslinės problemos pagrindimas

XXI amžiuje žmonija įžengė į skaitmeninę erą. Vis spartėjanti kompiuterių integracija visuomenėje daro įtaką visiems šiuolaikinio gyvenimo aspektams, įskaitant darbą ir poilsį. Pagrindinis būdas kasdien perteikti didžiulį informacijos kiekį yra vaizdinis. Monitoriai padeda supaprastinti mokslinę, gamybinę ar kitokią veiklą. Tolimesnis spinduolių technologijų vystymasis leis smarkiai supaprastinti sudėtingų operacijų kontrolę.

Organinių šviesos diodų (toliau – OLED) technologija turi daug pranašumų, palyginti su konkuruojančiomis technologijomis, kurie ją daro vieną perspektyviausių. Vertingos OLED-ų savybės yra dizaino paprastumas, nedidelė kaina, mažas svoris, nedidelės energijos sąnaudos, aukšta vaizdo raiška ir kokybė, platūs matymo kampai, nedidelis reakcijos laikas, platus darbo temperatūros diapazonas ir kt.^{1,2} 2018 m. liepą buvo pagamintas milijardinis OLED-ų ekranas, skirtas išmaniajam telefonui.³ Kitas žingsnis – platus lanksčių ir skaidrių OLED-ų ekranų naudojimas.

Visame pasaulyje tyrėjai dalyvauja sprendžiant OLED-ų technologijos iššūkius, kurie yra didžiausios kliūtys jos neginčijamam dominavimui pasaulinėje ekranų rinkoje. Pagrindinis iš jų yra energijos sąnaudų sumažinimas, taip pat prietaisų, ypač skleidžiančių mėlyną šviesą, eksploataavimo laiko padidinimas.⁴ Mėlyniems spinduoliams būdinga aukšta sužadintų būsenu energija. Dėl to eksploatuoti mėlynus spinduolius yra sudėtingiau nei žaliuosius ar raudonus. Mėlynų spinduolių cheminiai ryšiai linkę nutrūkti, dėl to sužadavimo energija dezaktyvuojama neradiaciniais būdais.^{4,5} OLED-ų technologijos srityje iššūkis yra padidinti prietaisų efektyvumą, išvengiant neigiamų padarinių, tokių kaip didelės išlaidos, per mažas galutinio produkto stabilumas ir gamybos proceso sudėtingumas.

OLED-ų efektyvumui didinti naudojami tokie reiškiniai, kaip termiškai aktyvinamoji uždelstoji fluorescencija (toliau – TADF), agregacijos sukelta emisija (toliau – AIE) ar agregacijos sustiprinta emisija (toliau – AIEE), elektrofosforescencija (fosforescenciniai OLED, PhOLED). Šių reiškinų tyrimai yra svarbūs norint geriau suprasti, kaip elektroliuminescencinius prietaisus galima patobulinti.

Norint pasiekti reikiamas OLED-ų charakteristikas bei kokybę, prietaisų funkciniuose sluoksniuose turi būti naudojami tikslingai suprojektuotų struktūrų elektroaktyvūs junginiai.

Šio darbo tikslas – išsami naujų organinių elektroaktyviųjų junginių, skirtų OLED-ams tobulinti, struktūros ir savybių priklausomybės analizė.

Darbo uždaviniai:

- Naujų karbazolil- ir 1,2,3,4-tetrahidrokarbazolilpakeistų benzotiadiazolų, turinčių donoras-akceptorius-donoras struktūras, fotofizikinių, elektroluminescencinių ir terminių savybių ištyrimas;
- Naujų simetrinės ir asimetrinės donoras-akceptorius-donoras struktūros bipolinių benzonitrilo darinių, turinčių fenoksazino, fentiazino, dimetildihidroakridino ar karbazolo donorinius fragmentus, fotofizikinių ir elektroluminescencinių savybių tyrimas;
- Naujų donoras-akceptorius-donoras struktūros TADF spinduolių, kuriuose akceptorius yra difenilsulfonio fragmentas, o donorai – 2-(trifluormetil)-10*H*-fentiazino, 10,11-dihidro-5*H*-dibenz[b,f]azepino, 5*H*-dibenz[b,f]azepino, 4-metoksi-9*H*-karbazolo arba 1,2,3,4-tetrahidro-9*H*-karbazolo fragmentai, fotofizikinių ir elektroluminescencinių savybių tyrimai;
- Naujų metoksitriazino darinių, turinčių *tret*-butilkarbazolo fragmentus, terminių, fotofizikinių, elektrofizikinių ir elektroluminescencinių savybių tyrimai;
- Naujų metoksikarbazolilpakeistų dibenzofurano darinių, skirtų TADF paremtų bei fosforescuojančių OLED-ų spinduolio-matricos sistemoms, tyrimai;
- Naujų difenilsulfonio darinių, turinčių *tret*-butilkarbazolo ir karbazolo fragmentus *para*- ir *orto*-padėtyse, skirtų TADF OLED-ų matricoms, fotofizikinių ir elektroluminescencinių savybių tyrimai.

Darbo naujumas ir aktualumas:

- Panaudojant naujus donoras-akceptorius-donoras tipo spinduolius, turinčius akceptorinius benztiadiazolo ir donorinius karbazolo fragmentus, sukurti suformuoti ir apibūdinti raudoni OLED-ai su nelegiruotais emisiniais sluoksniais.
- Pirmą kartą pademonstruota galimybė reguliuoti TADF ir AIEE charakteristikas, tikslingai parenkant dimetilakridino, fenoksazino, karbazolo bei fentiazino donorinius pakaitus donoras-akceptorius-donoras tipo benzonirilo dariniuose.
- Naujai sukurti ir susintetinti TADF spinduoliai, sudaryti iš difenilsulfonio ir dibenzotiazolo fragmentų su di-*tert*-butildihidroakridino pakaitais, pirmą kartą panaudoti formuojant efektyvius OLED-us.
- Pirmą kartą iširtos *tert*-butilkarbazolilpakeisto trifniltiazino darinių kaip TADF spinduolių fotofizikinės ir elektroliuminescencinės savybės.
- Pirmą kartą pademonstruota galimybė panaudoti metoksikarbazolildipakeistus dibenzofuranus, pasižyminčius tinkamomis krūvininkų pernašos savybėmis, tinkamumas panaudoti kaip žalių TADF OLED-ų bei žalių / raudonų PhOLED-ų emisinių sluoksnių matricas.
- Pirmą kartą donoras-akceptorius-donoras struktūros difenilsulfono darinys sėkmingai panaudotas kaip efektyvi matrica TADF OLED-e.

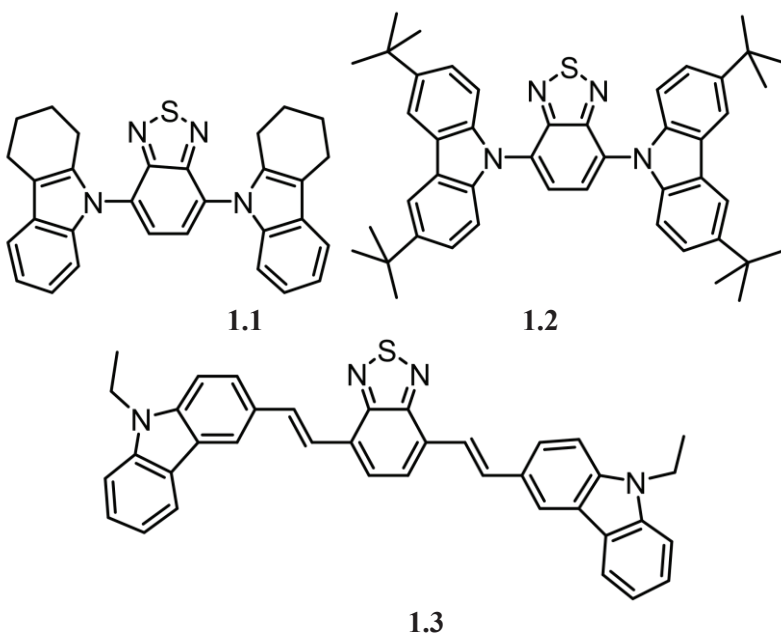
Autoriaus indėlis

Šį mokslinį darbą ir gautų rezultatų analizę autorius atliko bendradarbiaudamas su kolegomis, publikacijų bendraautoriais iš Kauno technologijos universiteto, Vilniaus universiteto, Nacionalinio Taivano universiteto ir kitų institucijų. Metoksikarbazolilpakeistus dibenzofuranus susintetino dr. A. Bučinskas. Visas kitas tirtų junginių serijas sintetino dr. D. Gudeika. Autorius atliko teorinių skaičiavimų rezultatų analizę. Autorius prisidėjo atliekant ir apibūdinant karbazolil- ir 1,2,3,4-tetrahidrokarbazolilpakeistų benztiadiazolo darinių serijos fotofizikinius tyrimus bei atliko šiuos tyrimus su visomis kitomis tirtų

darinių serijomis. Prietaisus suformavo autorius, išskyrus OLED-us, pagamintus Taivane, kurie pagaminti panaudojant TADF spinduolius, turinčius difenilsulfo arba dibenzotiofeno ir di-(*tert*-butil)dimetildihidroakridino fragmentus. Autorius paruošė mėginius tiriamų junginių elektrocheminių, fotoelektrinių, krūvininkų pernašos savybių matavimams ir analizei, kuriuos atliko kartu su moksliniu konsultantu habil. dr. D. Volyniuk.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Karbazolil- ir 1,2,3,4-tetrahidrokarbazolilpakeistų benzotiadiazolo dariniai kaip spinduoliai fluorescenciniuose organiniuose šviesos dioduose

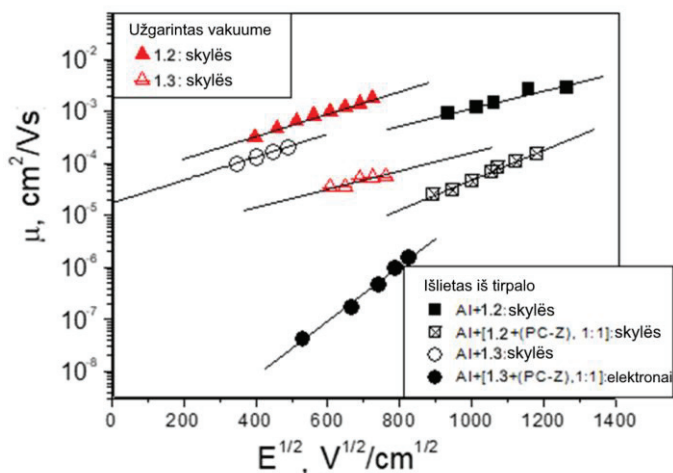


2.1 pav. Skirtingai pakeistų benzotiadiazolo darinių cheminės struktūros

Pirmojoje tiriamų junginių serijoje tai D-A-D ir D- π -A- π -D struktūrų spinduoliai, sudaryti iš elektronakceptorinio benzotiadiazolo fragmento ir donorinių 3,6-di-*tert*-butil-karbazolo, 9-etil-3-vinilkarbazolo ir 1,2,3,4-tetrahidrokarbazolo fragmentų.⁶ Junginių **1.1**–**1.3** sluoksnių jonizacijos potencialų, nustatytų elektronų fotoemisijos

spektrometrijos metodu (toliau – IP_{EP}), vertės svyravo nuo 5,64 iki 5,82 eV. Junginiai **1.1** ir **1.3** pasižymėjo panašiomis IP_{EP} vertėmis, o junginio **1.2** IP_{EP} vertė buvo mažiausia dėl stipresnių di-*tret*-butilkarbazolo fragmento donorinių savybių.

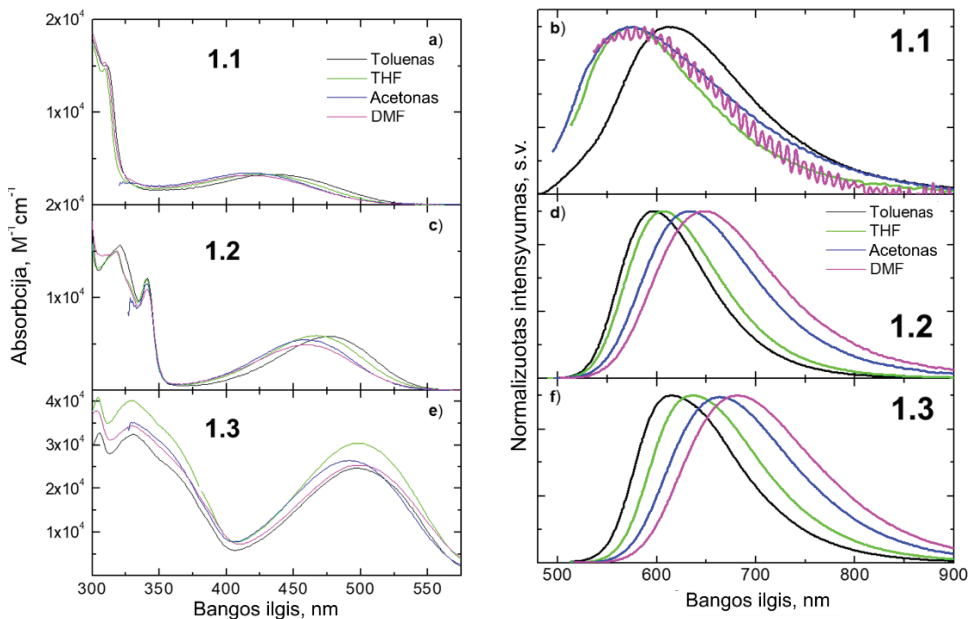
Junginių **1.2** ir **1.3** nustatytos panašios krūvininkų pernašos savybės. Taigi junginių **1.2** ir **1.3** skylių judris (toliau – μ_h) buvo intervale $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs} - 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ esant $2,4 \times 10^5 - 1,6 \times 10^5 \text{ V/cm}$ elektros lauko stipriui, o elektronų judris (toliau – μ_e) nustatytas daugiau nei viena eile mažesnis, palyginti su μ_h . Junginiams **1.2** ir **1.3** būdinga dispersinė krūvininkų pernaša. Junginių **1.2** ir **1.3** bipolinės krūvininkų pernašos savybės su gana dideliu krūvininkų judriu leidžia manyti, kad jie gali būti naudojami nelegiruotiems OLED-ų emisiniams sluoksniams formuoti.



2.2 pav. Junginių **1.2** ir **1.3** sluoksnių bei kietųjų tirpalų PC-Z skylių ir elektronų dreifinių judrių priklausomybė nuo elektros lauko stiprio

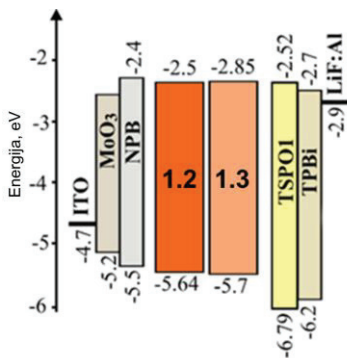
Junginių **1.1–1.3** krūvio pernaša ištirta registruojant jų tirpalų skirtingo poliškumo tirpikliuose fluorescencijos spektrus. Junginių **1.1–1.3** tirpalų skirtinguose tirpikliuose fotofizikiniai duomenys pateikti 2.3 pav. Darinio **1.1**, ištirpinto skirtingo poliškumo tirpikliuose, emisija buvo labai mažo intensyvumo. Panašaus junginio, turinčio karbazolil-, o ne 1,2,3,4-tetrahidrakarbazolilpakaitus, tirpalo nepoliniame tirpiklyje buvo labai efektyvi luminescencija.⁷ Junginių **1.1–1.3** absorbcijos spektrai pasižymi dviem plačiomis bei gerai išreikštomis juostomis.

Sugerties maksimumai, esantys 300–350 nm intervale, gali būti priskiriami benzotiadiazolo⁸ ir karbazolo⁹ fragmentams.

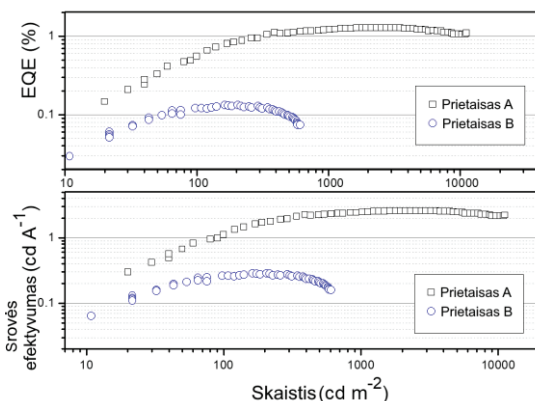


2.3 pav. Benzotiadiazolo darinių tirpalų skirtingo poliškumo tirpikliuose (a), (c), (e) absorbcijos ir (b), (d), (f) fluorescencijos spektrai

Junginiai **1.2** ir **1.3** pasirinkti elektroliuminescencinėms savybėms tirti. Atsižvelgiant į junginių **1.2** ir **1.3** nelegiruotų kietųjų sluoksnių fotoluminescencijos kvantinius našumus (*PLQY*) ir bipolinę krūvininkų pernašą, šie junginiai yra perspektyvūs spinduoliai fluorescenciniams OLED-ams. Buvo suformuoti OLED-ai A ir B. Prietaisai A ir B, esant elektriniam sužadimui, pasižymėjo raudona elektroliuminescencija su CIE koordinatėmis atitinkamai (0,55, 0,43) ir (0,55, 0,41).



a

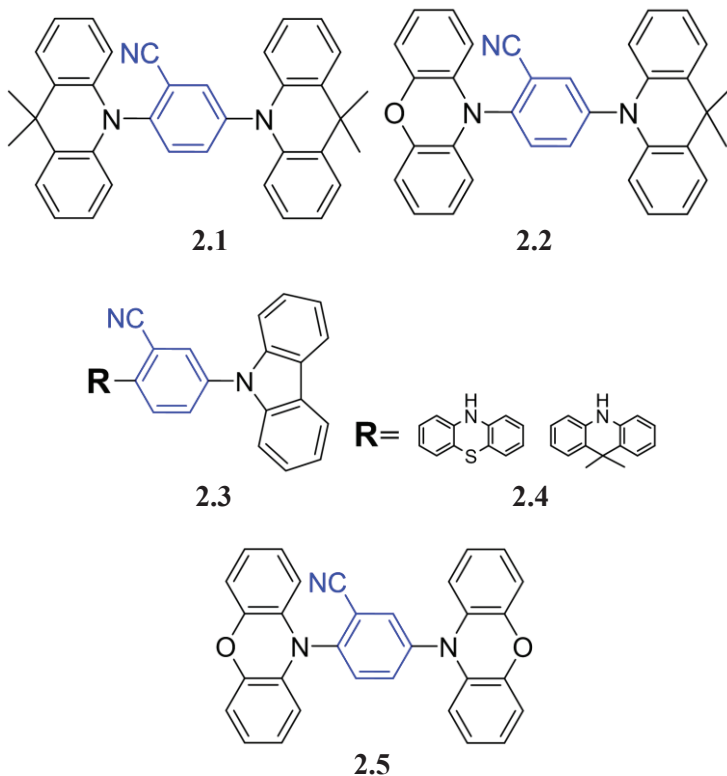


b

2.4 pav. Prietaisų A ir B (a) pusiausvrosios energijos diagramos bei (b) išorinio kvantinio efektyvumo, skaisčio ir srovės efektyvumo tarpusavio priklausomybės

Prietaiso A, turinčio junginio **1.2** sluoksnį, gautas tiek didesnis srovės efektyvumas – 2,65 cd/A, tiek išorinis kvantinis efektyvumas (toliau – EQE) – 1,3%, palyginti su prietaisu B, turinčiu junginio **1.3** sluoksnį, kurio srovės efektyvumas buvo 0,29 cd/A bei EQE – 0,13%. Šie rezultatai atitinka teoriškai apskaičiuotas fluorescencinių prietaisų A ir B EQE vertes, atitinkamai 1,25–1,5% ir 0,15–0,23%.

2.2. Donoras-akceptorius-donoras tipo benznitrilo dariniai, turintys skirtingus pakaitus, kaip OLED-ų spinduoliai



2.5 pav. Skirtingai pakeisto benznitrilo darinių cheminės struktūros

Antroji tirtų junginių grupė – tai TADF, pasižymintys donoras-akceptorius-donoras ir donoras-akceptorius-donoras' struktūrų spinduoliai **2.1–2.5**, turintys akceptorinį cianpakeistą fenilfragmentą ir donorinius karbazolo, fenotiazino, fenoksazino ar 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino fragmentus.¹⁰

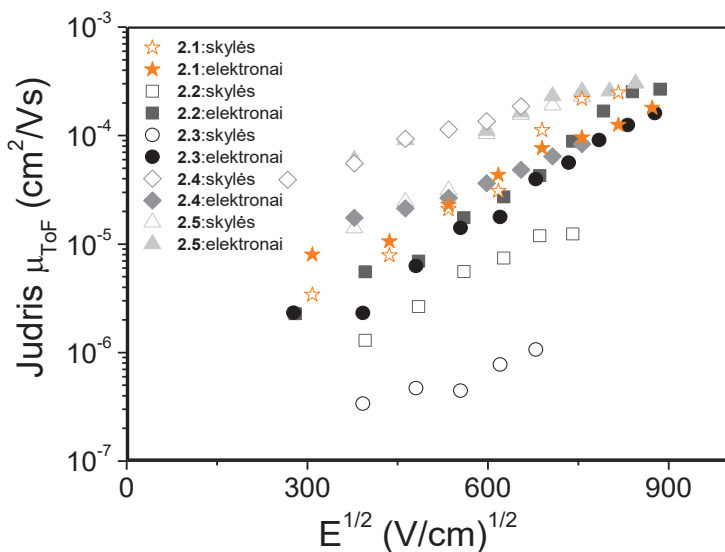
Junginių **2.1–2.5** elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu. Be to, kieti junginių **2.1–2.5** mėginiai ištirti pasitelkiant fotoelektronų emisijos spektroskopiją.

1 lentelė. Junginių **2.1–2.5** elektrocheminių tyrimų rezultatai

Junginys	$E_{\text{pradž.}}^{\text{ox}}$ vs Fc , [V]	$E_{\text{pradž.}}^{\text{red}}$ vs Fc , [V]	$IP_{CV}^b /$ $HOMO^c$ [eV]	$E_{ACV}^b /$ $LUMO^c$ [eV]
2.1	0,59	-2,38	5,39/-5,21	2,39/-1,83
2.2	0,30	-2,40	5,10/-4,92	2,39/-1,92
2.3	0,31	-2,36	5,11/-5,12	2,44/-1,82
2.4	0,57	-2,47	5,37/-5,16	2,49/-1,84
2.5	0,66	-2,34	5,46/-4,96	2,28/-1,99

^a $E_{\text{pradž.}}^{\text{ox}}$ ir $E_{\text{pradž.}}^{\text{red}}$ nustatyti vidiniu standartu naudojant feroceną (Fc). ^b Jonizacijos potencialai ir giminingumas elektronui apskaičiuoti remiantis ferocenu (4,8 eV). ^c Apskaičiuotos $HOMO / LUMO$ energijos.

Tiriamų junginių sluoksnių skylių judris išsidėstė nuo 3×10^{-7} cm^2/Vs iki 1×10^{-4} cm^2/Vs . Pastebėtas stiprus donorinių pakaitalų poveikis tiriamų junginių skylių pernašos savybėms. Junginių skylių judris didėjo sekoje **2.4 > 2.5 > 2.1 > 2.2 > 2.3**. Didžiausias skylių judris užfiksuotas junginiuose **2.4** ir **2.5**, turinčiuose atitinkamai karbazolo / akridano arba fenoksazino donorinius fragmentus.



2.6 pav. Junginių **2.1–2.5** sluoksnių krūvininkų judrių priklausomybė nuo elektros lauko stiprio

Junginių **2.1–2.5** tolueno tirpalų PL spektruose kambario temperatūroje buvo pastebima viena emisijos smailė santykinai plačiame diapazone 470–560 nm.

Skirtingos benznitrilo pakaitų donorinės savybės nulėmė skirtingą donorinių ir akceptorinių fragmentų intramolekulinę sąveiką ir kartu lėmė fotofizikines charakteristikas (2 lentelė).

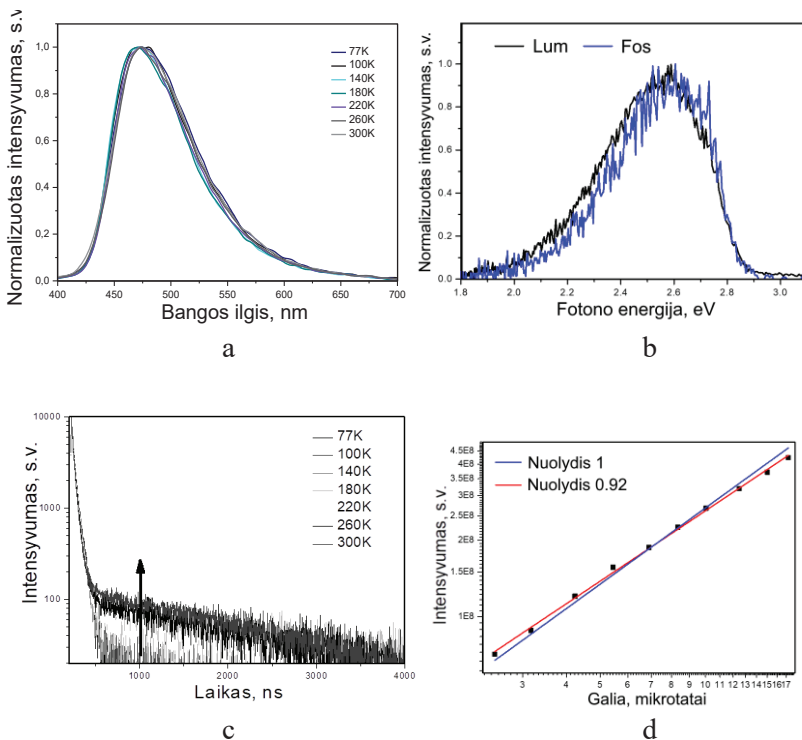
2 lentelė. Benznitrilo darinių fotofizikiniai parametrai

Junginys	λ , nm	$\frac{PLQ}{Y_{THF}}$ *	$\frac{PLQ}{Y_{tol}}$ †	$\frac{PLQY}{\text{sluoks.}}$ ‡	E_{S1} §, eV	E_{T1} §, eV	ΔE_{ST} §, eV	Santyk. dg/ore¶	Santyk. DF/PF†	Nuolydžio kampo tangentas‡
2.1	482	0,11	0,13	0,42	2,91 (2,72)	2,8 (2,68)	0,11 (0,04)	1,6	0,65	1
2.2	529	0,03	0,13	0,26	2,74 (2,29)	2,62 (2,27)	0,12 (0,02)	3,5	0,96	1
2.3	543	0,01	0,04	0,11	2,71 (2,63)	2,52 (2,62)	0,19 (0,01)	2,4	0,88	0,92
2.4	483	0,12	0,14	0,39	2,89 (2,56)	2,84 (2,54)	0,05 (0,02)	3	3,8	0,92
2.5	530	0,03	0,12	0,18	2,9* (2,26)	2,79* (2,24)	0,11* (0,02)	2,8	-	-

‡Junginio sluoksnio PL spektro maksimumo bangos ilgis. *Bedeguoniame THF tirpale. †Bedeguoniame tolueno tirpale. ‡Sluoksnyje. § Singletinės (E_{S1}) ir tripletinės (E_{T1}) energijos bei jų skirtumas nustatyti iš junginių sluoksnių emisijos spektrų, esant 77 K. *Nustatyta iš junginių praskiestų THF tirpalų emisijos spektrų, esant 77 K. ¶Degazuotų ir nedegazuotų tolueno tirpalų PL intensyvumų santykis, užfiksuotas esant 293 K temperatūrai. †Junginių sluoksnių uždelstosios fluorescencijos (DF) ir greitosios fluorescencijos (PF) našumų santykis, apskaičiuotas remiantis laiko skyros spektroskopiniais matavimais, esant 293 K. ‡Log-log DF intensyvumo priklausomybės nuo sužadavimo galios 293 K temperatūroje nuolydžio kampo tangentas. Skliausteliuose pateiktos teorinės E_{S1} , E_{T1} ir ΔE_{ST} vertės.

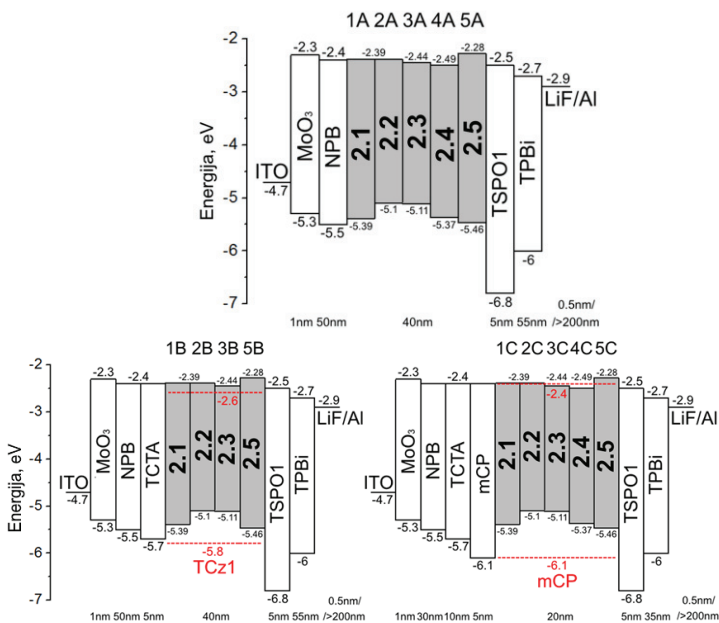
Junginių sluoksnių uždelstoji fluorescencija (DF) užfiksuota kambario temperatūroje inertinėje atmosferoje. DF kvantiniai efektyvumai, palyginti su PF efektyvumais, buvo gana dideli. Junginių sluoksnių PF ir DF intensyvumų santykiai gerai koreliuoja su deguonies

prisisotinusių ir degazuotų tolueno tirpalų emisijos intensyvumų santykiais (2 lentelė, 2.7 pav., b). Junginių tripletinė energija priklauso nuo jų donorinių fragmentų tripletinės energijos. Analizuojant PL gesimo kreives, pastebėta terminė DF aktyvacija, kai kietieji bandiniai buvo pašildyti iki aukštesnės nei 180 K temperatūros (2.7 pav., c). Log-log koordinatėse tiesės, išreiškiančios DF intensyvumo priklausomybę nuo sužadavimo galios, polinkio kampo tangentes yra nuo 0,92 iki 1. Tai yra papildomas įrodymas, kad uždelstoji fluorescencija yra TADF (2 lentelė, 2.7 pav., d).

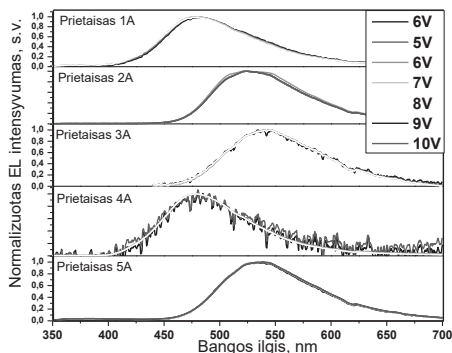


2.7 pav. Junginio 2.4 sluoksnio fotofizikinės charakteristikos: (a) PL spektras skirtingose temperatūrose; (b) laiko skyros PL spektrai skysto azoto temperatūroje (uždelsa 0 ir 0,1 ms); (c) PL gesimo kreivės skirtingose temperatūrose ir (d) koreliacija tarp DF integralo ir sužadavimo dozės kambario temperatūroje

Junginiai **2.1–2.5**, atsižvelgiant į santykinai aukštą jų sluoksnių *PLQY* reikšmes, siekiančias 42%, bipolinę krūvininkų pernašą ir santykinai aukštus krūvininkų dreifinius judrius, gali būti perspektyvūs nelegiruotiems OLED-ams formuoti. Prietaisų 1A–5A struktūra ir energijos diagramos pavaizduotos 2.8 pav.



2.8 pav. OLED-ų struktūros ir energetinės diagramos



2.9 pav. Nelegiruotų OLED-ų elektroluminescencijos (EL) spektrai

Spinduoliai **2.1–2.5** išbandyti legiruotuose prietaisuose 1B–5B ir 1C–5C, naudojant atitinkamai TCz1 ir mCP matricas.

3 lentelė. OLED-ų, turinčių benznitrilo darinius, elektroluminescenciniai parametrai

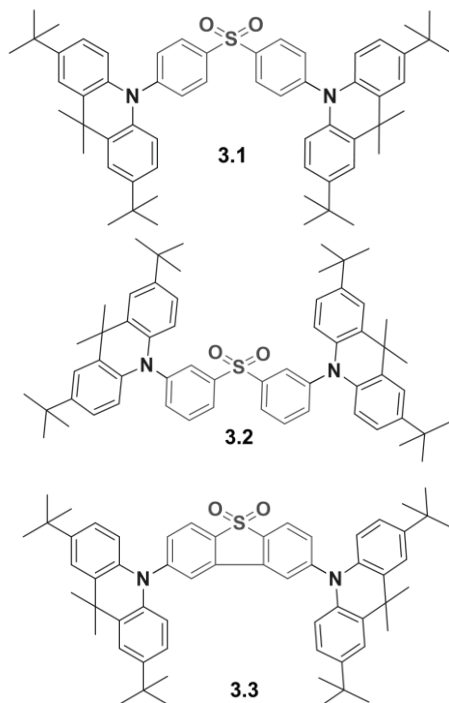
Prietaisas	EML ^a	L_{\max} , 10^3 cd/m^2 ^b	V_{on} , V ^c	η_c , cd/A ^d	η_p , lm/W ^e	EQE, $\%$ ^f	CIE ^g
ITO / MoO ₃ / NPB / nelegiruotas EML / TSP01 / TPBi / LiF / Al							
1A	2.1	5,3	3,6	5,3 (4,8)	3,6 (3,6)	2,5 (2,2)	(0,187 0,285)
2A	2.2	22,6	3,4	16,3 (11,5)	12,2 (10)	5 (3,5)	(0,309 0,565)
3A	2.3	1,2	4,4	5,2 (4)	3,5 (2,4)	1,6 (1,3)	(0,347 0,522)
4A	2.4	2,6	4,5	8,4 (7,7)	4,9 (4,6)	4,1 (3,7)	(0,181 0,271)
5A	2.5	10,4	3,6	7,7 (6,9)	6 (5,6)	2,4 (2,1)	(0,337 0,555)
ITO / MoO ₃ / NPB / spinduolis:TCz1 / TSP01 / TPBi / LiF / Al							
1B	2.1:TCz1	3,2	3,5	5 (4,7)	3,8 (3,1)	3,1 (2,9)	(0,189 0,214)
2B	2.2:TCz1	14,9	3,5	21,2 (13,8)	15,7 (10,8)	7,3 (4,7)	(0,268 0,478)
3B	2.3:TCz1	8,7	4,2	11,4 (9,3)	7,5 (6,7)	3,6 (3)	(0,311 0,546)
5B	2.5:TCz1	14,9	3,6	15,1 (8,2)	9,5 (6,1)	4,9 (2,7)	(0,261 0,519)
ITO / MoO ₃ / NPB / spinduolis:mCP / TSP01 / TPBi / LiF / Al							
1C	2.1:mCP	6,5	3,6	4,5 (2,4)	3 (1,9)	2,2 (1,2)	(0,157 0,249)
2C	2.2:mCP	24,1	3,6	20,7 (8,5)	12,2 (6,7)	7 (2,9)	(0,217 0,487)
3C	2.3:mCP	13,7	3,3	12 (7,7)	7,2 (6,1)	3,8 (2,4)	(0,262 0,522)
4C	2.4:mCP	5	3,7	3,4 (2,3)	2,2 (1,7)	1,7 (1,2)	(0,158 0,224)
5C	2.5:mCP	21,3	3,5	16,1 (9,9)	10,9 (8,3)	5,3 (3,2)	(0,234 0,512)

^a Spinduolio / matricos sistemos tipas EML. ^b Maksimalus skaitis. ^c Įsijungimo įtampa. ^d Maksimalus srovės efektyvumas. ^e Maksimalus galios efektyvumas. ^f Maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas. ^g CIE 1931 UCS koordinatės ties 8V. Skliausteliuose pateiktos vertės esant 100 cd/m^2 .

Spinduolių 2.1–2.5 legiravimas emisiniame OLED-ų sluoksnyje labai nepagerino jų savybių. Pavyzdžiui, legiruojant spinduolį 2.2, prietaiso skaitis sumažėjo nuo 22600 iki 14900 cd/m² ir šiek tiek padidėjo įjungimo įtampa. Tačiau OLED-o efektyvumas padidėjo iki 21,2 cd/A, 15,7 lm/W ir EQE – 7,3%, matyt, dėl pagerėjusių krūvininkų pernašos savybių.

2.3. TADF spinduoliai, turintys akceptorinius difenilsulfono ir dibenztiofeno dioksido fragmentus bei donorinį di-*tret*-butildimetildihidroakridino fragmentą

Trečioji tiriamų darinių serija yra simetriškos struktūros donoras-akceptorius-donoras tipo TADF spinduoliai 3.1, 3.2, 3.3 (2.10 pav.).



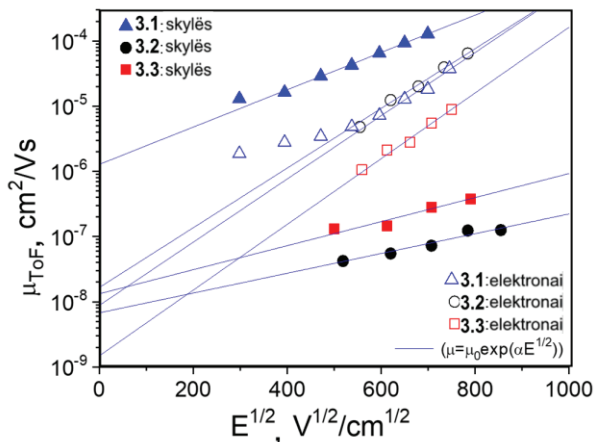
2.10 pav. Difenilsulfonio ir dibenztiofeno *S,S*-dioksido, pakeistų di(*tret*-butil)akridano fragmentu, cheminės struktūros

Elektrocheminės šių junginių charakteristikos pateiktos 4 lentelėje. Jonizacijos potencialų (toliau – IP_{CV}), nustatytų CV metodu, vertės yra panašos (5,19–5,23 eV). Gautas vienodos visų junginių sluoksnių IP_{EP} vertės, t. y. 5,38 eV.

4 lentelė. Junginių **3.1–3.3** elektrocheminės charakteristikos

Junginys	$E_{prad\check{z}. vs}$ Fc, [V]	$IP_{CV}^{[a]}$, HOMO ^c [eV]	$EACV^{[b]}$, LUMO ^c [eV]	IP_{PE} , [eV] ^[d]	E_{APE} , [eV] ^[e]
3.1	0,42	5,19/-5,21	3,46/-1,75	5,38	2,22
3.2	0,44	5,22/-5,08	3,73/-1,63	5,38	2,21
3.3	0,45	5,23/-5,25	3,69/-2,15	5,38	2,84

Junginiuose **3.1** ir **3.2**, turinčiuose lankstų akceptorinį difenilsulfonio fragmentą, nustatytos artimos elektronų judrių vertės, viršijančios 3×10^{-5} cm²/Vs, kai elektros lauko stipris didesnis nei 5×10^5 V/cm (2.11 pav.). Junginyje **3.3**, turinčiame standų dibenztiofeno dioksido fragmentą, užfiksuotas daug mažesnis elektronų judris. Nors junginiai **3.1–3.3** turi tuos pačius donorinius *tert*-butilpakeisto akridano fragmentus, nustatytas labai skirtingas jų vakuume nusodintų sluoksnių skylių judris. Junginio **3.1** sluoksnyje nustatytas $1,3 \times 10^{-4}$ cm²/Vs skylių judris esant 5×10^5 V/cm elektros lauko stipriui, o junginių **3.2** ir **3.3** sluoksniuose skylių judris buvo keliomis eilėmis mažesnis (atitinkamai $8,1 \times 10^{-8}$ ir $2,6 \times 10^{-7}$ cm²/Vs), esant tam pačiam elektros lauko stipriui. Tai iliustruoja donorinių fragmentų prijungimo padėčių bei akceptoriaus prigimties įtaką junginių skylių pernašos savybėms.



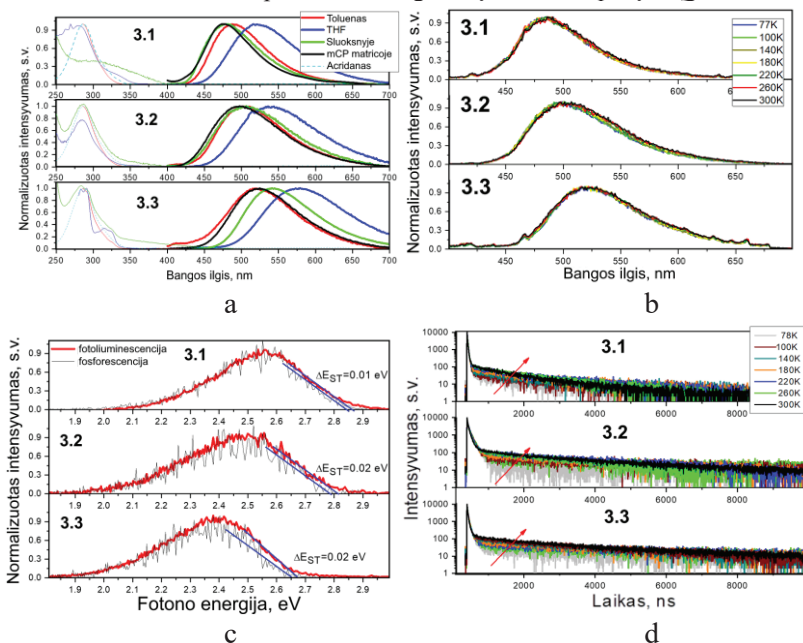
2.11 pav. Junginių **3.1–3.3** vakuume nusodintų sluoksnių skylių (užpildyti simboliai) ir elektronų (tušti simboliai) dreifinio judrio priklausomybės nuo elektros lauko stiprio

Ištirtos junginių tirpalų skirtingo poliškumo tirpikliuose, taip pat jų nelegiruotų ir legiruotų sluoksnių fotofizikinės savybės. Junginių tirpalų ir sluoksnių mažos energijos absorbcijos juostos priskiriamos $\pi \rightarrow \pi^*$ virsmams (2.12 pav., a). Junginių tirpalų absorbcijos juosta, kurios maksimumas ties 286 nm, galima priskirti akridano absorbcijai. Junginio **3.3** tirpalų absorbcijos spektruose pastebėta papildoma mažos energijos juosta ties 314 nm. Ši juosta susijusi su dibenztiofeno dioksido absorbcija. Junginių **3.1–3.3** nelegiruotų sluoksnių UV spektruose užfiksuotos absorbcijos uodegos, kurias galima paaiškinti CT absorbcija (2.12 pav., a). Junginių **3.1–3.3** tirpalų poliniame THF PL spektrai pasislinkę ilgesnių bangų pusėn, palyginti su atitinkamų tolueno tirpalų PL spektrais. Toks reiškinys yra įprastas donoras-akceptorius tipo junginiams, kuriems būdinga intramolekulinio CT pobūdžio emisija.

5 lentelė. Difenilsulfono ir dibenztiofeno *S,S*-dioksido darinių fotofizikiniai parametrai

Junginys	λ^{abs} , nm	λ^{PL} , nm	$PLQY$, %	τ_1, τ_2 ^[b] ns (χ^2)
	THF	Toluenas / THF / sluoksnis / legiruotas sluoksnis ^[a]		
3.1	282	487/522/475/475	16(20 ^[c])/9/12/55	24, 1782 (1,118)
3.2	286	503/542/502/497	5(16 ^[c])/3/3/46	63, 3964 (1,255)
3.3	285,315	521/577/542/521	7(15 ^[c])/4/23/46	32, 4642 (1,096)

^a mCP panaudotas kaip matrica. ^b Legiruotų sluoksnių PL gyvavimo trukmės. ^c Skliausteliuose pateiktos bedeguonių tolueno tirpalų $PLQY$ vertės.

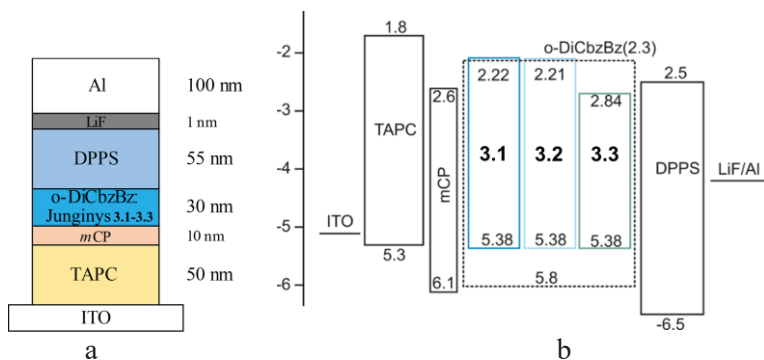


2.12 pav. Junginių **3.1–3.3** praskiestų (10^{-5} M) tolueno / THF tirpalų ir nelegiruotų bei legiruotų mCP sluoksnių absorbcijos ir PL spektrai (a); legiruotų sluoksnių PL spektrai skirtingose temperatūrose (b); legiruotų sluoksnių PL ir fosforescencijos spektrai (c); legiruotų sluoksnių PL gesimo kreivės skirtingose temperatūrose (d)

Junginių **3.1–3.3** nelegiruotų sluoksnių santykinai žemos *PLQY* vertės rodo agregacijos sukeltą emisijos gesinimą (5 lentelė). Tačiau legiruotų sluoksnių, t. y. 10 % junginių **3.1–3.3** kietųjų tirpalų mCP, *PLQY* vertės gautos atitinkamai 55, 46 ir 46%. Net ir šios vertės nevisiškai atspindi tripletinių eksitonų įtaką kietų mėginių emisijai, nes bandymai atlikti oro aplinkoje.

Norint įrodyti, kad junginiai **3.1–3.3** pasižymi TADF, užfiksuotos legiruotų sluoksnių fluorescencijos gesimo kreivės skirtingose temperatūrose (2.12 pav., d). Junginių fluorescencijos gesimo kreives adekvačiai aprašomos eksponentine funkcija, turinčia trumpąjį (τ_1) ir ilgąjį (τ_2) komponentus (5 lentelė), susijusius atitinkamai su greitąja ir uždelstąja fluorescencijomis. Junginių **3.1–3.3** uždelstoji fluorescencija yra TADF, nes jų mėginių fluorescencijos intensyvumas palaipsniui didėja, temperatūrai kylant nuo 77 iki 300 K (2.12 pav., d, pažymėta rodyklėmis).

Tiriamieji junginiai išbandyti kaip TADF spinduoliai formuojant OLED-us. Siekta iširti tiek akceptorinių fragmentų standumo, tiek *tert*-butilpakaitų įtaką prietaisų efektyvumui. TADF OLED-ų, turinčių junginius **3.1–3.3**, struktūros pateiktos 2.13 pav., a.



2.13 pav. (a) TADF OLED-ų konfiguracija ir (b) energetinė diagrama

Visų trijų prietaisų struktūra buvo ta pati, išskyrus EML spinduolį. Spinduolio koncentracija matricioje buvo 24%, o ETL sluoksnio storis – 55 nm. Didelė spinduolio koncentracija (24%) daro įtaką krūvininkų pernašai ir lemia prietaiso eksploatacines savybes. Prietaisų charakteristikos apibendrintos 6 lentelėje. Prietaisas, turintis

junginį **3.1**, pasižymėjo išskirtinėmis efektyvumo savybėmis, jo maksimalūs srovės efektyvumas – 61,1 cd/A, galios efektyvumas – 64,0 lm/W bei EQE – 24,1%. Prietaisams su spinduoliais **3.2** ir **3.3** būdingas šiek tiek prastesnis efektyvumas.

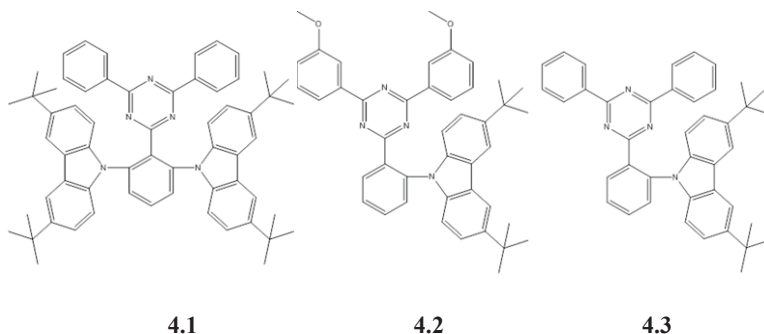
6 lentelė. Prietaisų 1–3 EL charakteristikos

EML	V_{on}, V^a	$\eta_c,$ cd/A ^b	$\eta_p,$ lm/W ^b	EQE, % ^b	$\lambda_{EL},$ nm ^c	CIE (x; y) ^d
3.1	6,28	61,1	64,0	24,1	495	(0,18;0,41)
3.2	7,17	58,4	52,4	19,4	518	(0,26; 0,51)
3.3	7,77	54,5	55,7	15,9	525	(0,31; 0,58)

^aPrietaiso įjungimo įtampa, užregistruota esant 10 mA cm² srovės tankiui. ^bAtitinkamai maksimalus srovės efektyvumas, maksimalus galios efektyvumas ir maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas. ^celektroliuminescencijos spektro maksimumo bangos ilgis ties 3.5 V varomąja įtampa. ^dCIE koordinatės, užfiksuotos esant 1000 cd/m² liuminescencijai.

2.4. *Tret*-butilkarbazolilpakeisto trifeniltriazino dariniai kaip TADF spinduoliai

Ketvirtosios tirtų junginių serijos dariniai **4.1–4.3** (2.14 pav.) sumodeliuoti kaip TADF spinduoliai.



2.14 pav. *Tret*-butilkarbazolilpakeisto trifeniltriazino darinių cheminės struktūros

Junginių praskiestų tolueno ir THF tirpalų plonų sluoksnių ir 10 % kietųjų mCP tirpalų fotofizinės savybės apibendrintos 7 lentelėje. Junginių mažos energijos juostų smailės susijusios su viršmais iš

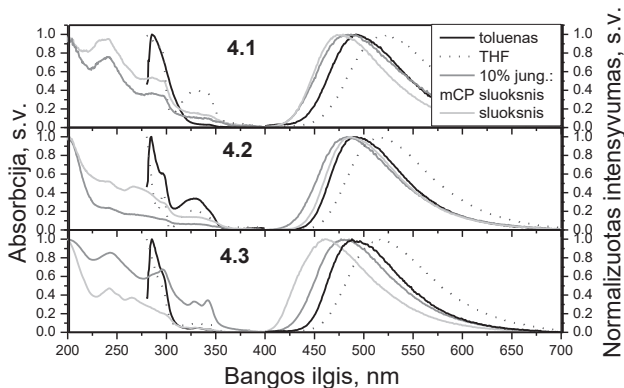
pagrindinės būsenos į pirmosios sužadintos singletinės karbazolo būsenos skirtingus vibracijos lygius. Junginių tirpaluose tolueną pakeitus poliniu THF, PL smailės pasislenka batochromiškai nuo ~490 iki ~520 nm (2.15 pav.). Toks reiškinys yra CT emisijos įrodymas. Junginio **4.3** kietojo tirpalo mCP sluoksnio $PLQY$ vertė – 0,64, didesnė nei junginių **4.1** ir **4.2** kietųjų tirpalų mCP $PLQY$ vertė. Taip yra dėl geresnio krūvininkų balanso, kurį suteikia mažesni **4.3** ir mCP molekulinė orbitalių energetinių lygmenų skirtumai nei kitoms dviem spinduolio ir matricos sistemoms.

Spinduolio-matricos sistemų TADF požymiai tirti spektroskopiniais metodais įvairiose temperatūrose. Junginių singletinės-tripletinės energijų skirtumas (ΔE_{ST}) buvo mažesnis nei 0,1 eV (7 lentelė). Keliant temperatūrą, TADF tampa intensyvesnė, gyvavimo trukmių vertės siekia mikrosekundžių intervalą.

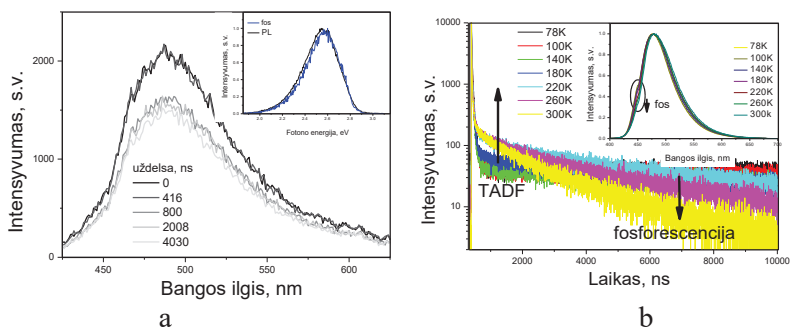
7 lentelė. Karbazolilpakeisto trifenitriazino darinių fotofizikiniai parametrai

Junginys	E_g^{opt} , eV ¹	$PLQY$ sluoks. ²	$PLQY$ mCP ³	$PLQY_{tol}$ ⁴	$PLQY_{THF}$ ⁵	E_{S1} , eV ⁶	E_{T1} , eV ⁶	ΔE_{ST} , eV ⁶	HOMO, eV ⁷	LUMO, eV ⁸
4.1	3,3 8	0,0 9	0,3 2	0,11/0,2 1	0,1 8	2,8 6	2,8 4	0,0 2	– 5,95	– 2,57
4.2	3,4 1	0,2 9	0,4 4	0,24/0,5 1	0,1 9	2,8 2	2,7 5	0,0 7	– 5,98	– 2,57
4.3	3,5	0,1 3	0,6 4	0,21/0,3 8	0,1 8	2,9	2,8 4	0,0 6	–6	–2,5

^a Optinis energetinių lygmenų tarpas, apskaičiuotas atsižvelgiant į sluoksnių absorbcijos spektrus. ^b Junginių sluoksnių $PLQY$. ^c Junginių (10 %) kietųjų tirpalų mCP sluoksnių $PLQY$. ^d Ore paruoštų / bedeguonių tolueno tirpalų $PLQY$. ^e Ore paruoštų THF tirpalų $PLQY$. ^f Apskaičiuota iš junginių (10 %) kietųjų tirpalų mCP sluoksnių emisijos spektrų, esant 77 K. ⁱ Pagal jonizacijos potencialų (IP) vertes. ^j Apskaičiuota iš IP verčių atimant E_g^{opt} .

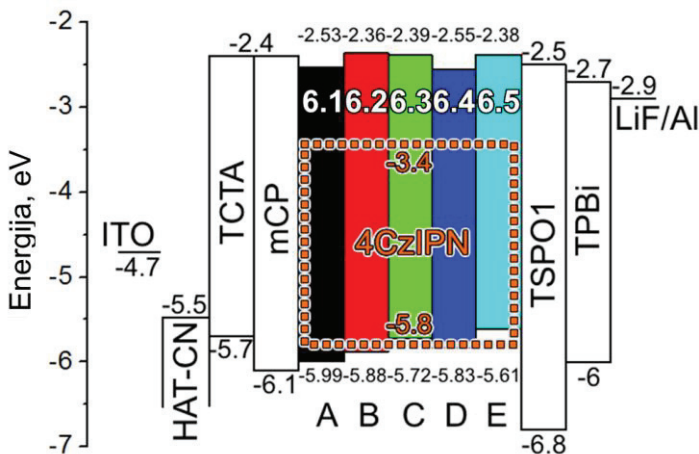


2.15 pav. Junginių praskiestų tirpalų toluene ir THF bei nelegiruotų ir legiruotų (90 % mCP) sluoksnių absorbcijos ir PL spektrai



2.16 pav. Junginio 4.1 10 % kietojo tirpalo mCP sluoksnio a) laikinės skryso PL spektrai kambario temperatūroje (įklija – normalizuoti PL ir fosforescencijos spektrai (uždelsa 0,1ms) 78 K temperatūroje); b) PL gesimo kreivės įvairiose temperatūrose (įklija – normalizuoti PL spektrai įvairiose temperatūrose)

Sistemos spinduolis:mCP panaudotos formuojant serijos OLED-ų EML. Pagrindinės prietaisų A–C charakteristikos pateiktos 8 lentelėje. Prietaisuose A–C tirtų medžiagų masės koncentracija EML buvo 10 %.



2.17 pav. Prietaisų A–C energetinė diagrama

Prietaisų A–C maksimalios EQE vertės išsidėstė intervale nuo 4,6 iki 7,7%. Nepaisant žemiausių junginio **4.1** mėginių *PLQY* verčių, prietaisas A pasiekė didžiausias efektyvumo vertes. Jo skaitis siekė 17300 cd/m^2 . Matyt, mažiausia E_g^{opt} vertė ir atitinkamas *HOMO-LUMO* tarpas junginio **4.1** atveju turi svarbesnį vaidmenį EL procesuose, sustiprinančiuose emisinius procesus, negu *PLQY*.

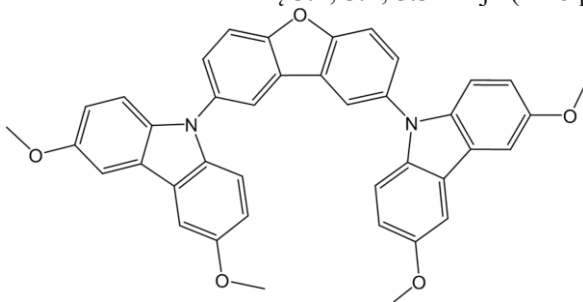
8 lentelė. Prietaisų A–C elektroliuminescenciniai parametrai

Prietaisas	Junginys _a	λ , nm _b	L_{max} , 10^3 cd/m^2 _c	V_{ijung} , V _d	η_c , cd/A _e	η_p , lm/W _f	EQE, % _g	CIE ^h
A	4.1	474	17,3	3,5	14,9	9,9	7,7	(0,15; 0,23)
B	4.2	479	10,1	3,6	9,6	4,8	4,6	(0,15; 0,27)
C	4.3	481	13,9	4	11,1	4,5	5,1	(0,155; 0,2)

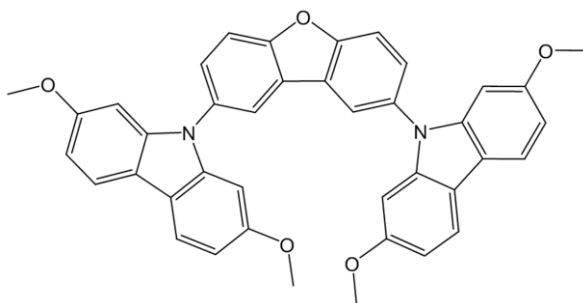
^a Spinduoelis EML. ^b *EL* spektro maksimumo bangos ilgis. ^c maksimalus skaitis. ^d Įsijungimo įtampa (ties 1 cd/m^2). ^e Maksimalus srovės efektyvumas. ^f Maksimalus galios efektyvumas. ^g Maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas. ^h *EL* spektrų, ties 7 V, CIE 1931 spalvotumo koordinatės.

2.5. Metoksikarbazolilpakeisto dibenzofurano dariniai, kaip skylės ir elektronus pernešančios matricos skirtos fosforescuojantiems ir TADF OLED-ams

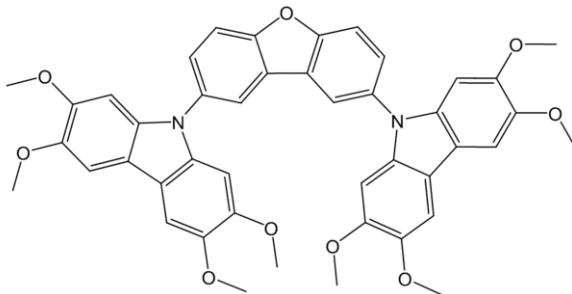
Sumodeliuota ir susintetinta nauja dibenzofurano ir metoksipakeisto karbazolo darinių 5.1, 5.2, 5.3 serija (2.18 pav.).¹¹



5.1



5.2



5.3

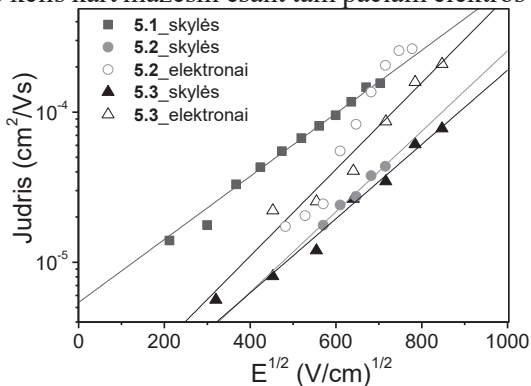
2.18 pav. Dibenzofurano darinių cheminės struktūros
Junginių elektrocheminės charakteristikos pateiktos 9 lentelėje.

9 lentelė. Metoksikarbazolilpakeistų dibenzofurano darinių elektrocheminės charakteristikos

Junginys	E_{pra} dž V	$E_{ox,pa}$ V	$E_{ox,pc}$ V	$E_{1/2}$ V	HOMO /HOMO _D FT ^a , eV	LUMO _D FT, eV	IP, eV
5.1	0,44	0,55	0,45	0,5 0	-5,22/ 4,91	-1,34	5,35
5.2	0,49	0,64	0,38	0,5 1	-5,29/ 4,97	-1,33	5,52
5.3	0,33	0,41	0,34	0,3 7	-5,06/ 4,80	-1,27	5,35

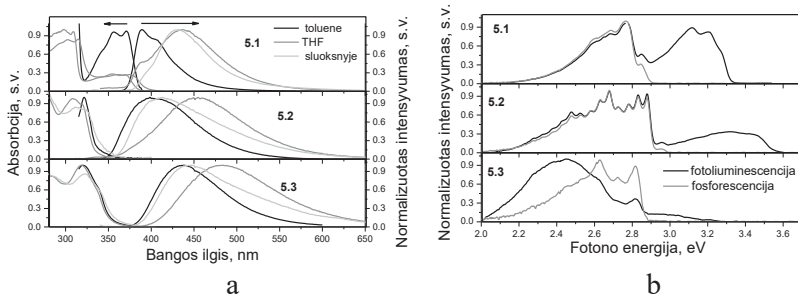
^a Apskaičiuota naudojantis B3LYP/6-31G (d, p).

Junginio **5.1** sluoksnyje skylių judris viršijo 10^{-4} cm²/Vs esant stipriems elektros laukams ($>3,6 \cdot 10^5$ V/cm). Junginių **5.2** ir **5.3** skylių judriai buvo kelis kart mažesni esant tam pačiam elektros lauko stipriui.



2.19 pav. Junginių **5.1–5.3** sluoksnių skylių ir elektronų judris priklausomybė nuo elektros lauko stiprio

Skirtingai metoksipakeisto karbazolo fragmentų poveikiui junginių fotofizikinėms savybėms iširti užregistruoti jų tolueno ir THF tirpalų bei sluoksnių absorbcijos ir PL spektrai (2.20 pav., a). Pagrindinės fotofizikinės charakteristikos pateiktos 10 lentelėje. Nepaisant junginių donoras-akceptorius-donoras tipo struktūros, jų LEB yra labai panašios į atitinkamų metoksipakeistų karbazolo darinių LEB. Jas lemia vietiniai virsmai karbazolo fragmente.



2.20 pav. (a) Junginių **5.1–5.3** praskiestų THF ir tolueno tirpalų bei sluoksnių absorbcijos ir PL spektrai; (b) Junginių praskiestų THF tirpalų PL ir fosforescencijos spektrai 77 K temperatūroje

Junginių praskiestų tirpalų emisijos spektruose intramolekulinė CT pasireiškia teigiamu solvatochromizmu. Junginių THF tirpalų emisijos maksimumai pasislinkę batochromiškai, palyginti su mažiau poliško tolueno tirpalų emisijos maksimumais (maždaug 50 nm). O atitinkamų absorbcijos smailių padėties pokytis yra nereikšmingas.

10 lentelė. Metoksikarbazolilpakeistų dibenzofurano darinių fotofizikiniai parametrai

Junginiai	λ_{PL} , nm ^a	E_g , eV	$PLQY_{THF}$ ^b	$PLQY$ sluoksnis	$E_{T1}^c / E_{T1}^{(teor)}$ ^d eV	$E_{S1}^c / E_{S1}^{(teor)}$ ^d eV	$\Delta E_{ST}^c / \Delta E_{ST}^{(teor.)}$ ^d eV
5.1	393, 431/389, 404/389, 437	3,13	0,17	0,10	2,89 / 2,89	3,32 / 3,07	0,43 / 0,16
5.2	410/398/452	3,58	0,06	0,06	3,01 / 2,96	3,55 / 3,18	0,54 / 0,19
5.3	444/436/483	3,47	0,11	0,11	2,86 / 2,86	3,27 / 3,05	0,41 / 0,17

^a Junginių sluoksnių / tolueno tirpalų / THF tirpalų emisijos spektrų maksimumų bangos ilgiai. ^b Bedeguočių THF tirpalų PLQY vertės. ^c Nustatytas iš praskiestų THF tirpalų emisijos spektrų esant 77 K temperatūrai. ^d Apskaičiuota naudojantis DFT B3LYP/6-31(d, p).

Siekiant pademonstruoti energijos perdavą tarp matricinių junginių **5.1–5.3** ir spinduolių, pagaminti spinduolio-matricos sluoksniai naudojant žaliuosius TADF spinduolius DACIPN¹² ir DACT-II¹³, esant jų 10 % koncentracijai. Šių spinduolio-matricos

sluoksnių PL spektrai turėjo vieną juostą, artimą spinduolio emisijos juostai. Matricų emisijai būdingos juostos / pečiai nebuvo užfiksuoti.

11 lentelė. Prietaisų A–L struktūros ir elektroluminescencijos parametrai

Prietaisas	Matrica	L_{max} , 10^3 cd/m ² ^a	η_c , cd/A ^b	η_p , lm/W ^c	EQE , % ^d	λ , nm ^e	CIE ^f
ITO/MoO ₃ (1nm)/NPB(45nm)/DacIPN:matrica(10wt%,30nm) /TSPO1(5nm)/TmPyPb(40nm)/LiF(0.5nm)/Al							
A	5.1	38,7	28,9	9,2	8,1	533	(0,32; 0,61)
B	5.2	23,5	16,8	6,3	5	521	(0,27; 0,56)
C	5.3	12,3	11	4	3,1	538	(0,33; 0,60)
ITO/MoO ₃ (1nm)/NPB(45nm)/DACT-II:matrica(10wt%,30nm) /TSPO1(5nm)/TmPyPb(40nm)/LiF(0.5nm)/Al							
E	5.1	44,5	41,6	15,1	12,2	532	(0,31; 0,58)
F	5.2	35,9	21,4	7,6	6,7	521	(0,27; 0,54)
G	5.3	24,4	14,8	5,6	4,3	534	(0,32; 0,58)
ITO/HAT- CN(4nm)/NPB(45nm)/Ir(ppy) ₃ :matrica(5wt%,15nm)/TSPO1(5nm)/TPBi(45nm)/Li F(0.5nm)/Al							
H	5.2	53,1	44,1	36,8	12,6	509	-
I	5.3	9	14	11,1	4,3	508	-
ITO/HAT-CN(4nm)/NPB(45nm)/Ir(piq) ₂ (acac):matrica(5wt%,15nm) /TSPO1(5nm)/TPBi(45nm)/LiF(0,5nm)/Al							
J	5.1	15,7	7,6	4,8	7,3	623	-
K	5.2	14,1	8,4	5,1	8,5	623	-
L	5.3	8,3	3,9	3,2	4,9	629	-

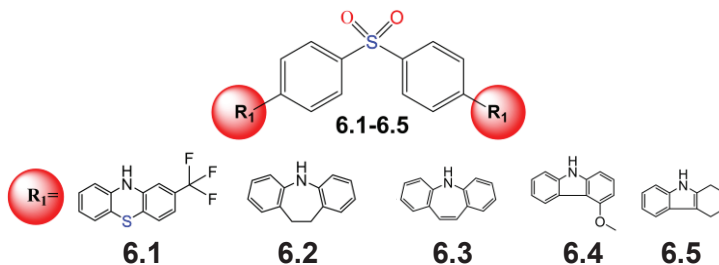
^a Maksimalus skaitis. ^b Maksimalus srovės efektyvumas. ^c Maksimalus galios efektyvumas. ^d Maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas. ^e EL spektro maksimumo bangos ilgis esant 6V. ^f CIE 1931 UCS koordinatės ties 10V.

Nors matricų sluoksnių PL spektrai yra skirtingi, legiruotų sluoksnių fluorescencijos spektrai yra beveik vienodi. Sluoksnių su DAcIPN emisijos bangų maksimumai užfiksuoti ties 555 nm, o sluoksnių su DACT-II – ties 545 nm. Tai rodo efektyvią matricos ir spinduolio sąveiką. Legiruotų sluoksnių PL gesimo kreivėse kambario temperatūroje užfiksuoti komponentai μ s diapazone priskiriami TADF. Siekiant ištirti karbazolo fragmento metoksipakaitų poveikį matricos efektyvumui TADF ir fosforescuojančiuose OLED-uose (PhOLED), atliktas palyginamasis tyrimas, naudojant du TADF spinduolius (DAcIPN ir DACT-II) ir du fosforescuojančius spinduolius Ir(ppy)₃ ir Ir(PIQ)₂(acac). Tyrimo metu pastebėta, kad junginio **5.1** kaip matricos efektyvumas buvo geresnis negu junginių **5.2** ir **5.3**. Norint įvertinti junginių **5.1–5.3** kaip matricų savybes, pagamintos dvi serijos OLED-ų, turinčių TADF spinduolius DAcIPN ir DACT-II. Be to, šie junginiai panaudoti kaip matricos formuojant PhOLED, kuriuose panaudoti žali ir raudoni spinduoliai Ir(ppy)₃ ir Ir(PIQ)₂(acac).

Spinduolis:matrica sistemų sluoksniai gauti nusodinant vakuuminiu būdu, išlaikant 10 % koncentraciją TADF spinduolių ir 5 % fosforescencinių spinduolių. Prietaisų struktūros ir pagrindinės jų elektroluminescencinės charakteristikos pateiktos 11 lentelėje.

2.6. Donoras-akceptorius-donoras tipo difenilsulfonio dariniai kaip TADF OLED-ų matricos

Šiame darbo etape ištirtos naujų difenilsulfonio darinių, turinčių 2-(trifluormetil)-fenotiazino, 10,11-dihidro-5*H*-dibenz[b,f]azepino, 5*H*-dibenz[b,f]azepino, 4-metoksikarbazolo ir 1,2,3,4-tetrahidrokarbazolo fragmentus (2.21 pav.), fotofizikinės savybės bei jų kaip TADF OLED-ų eksploatacinės savybės.¹⁴

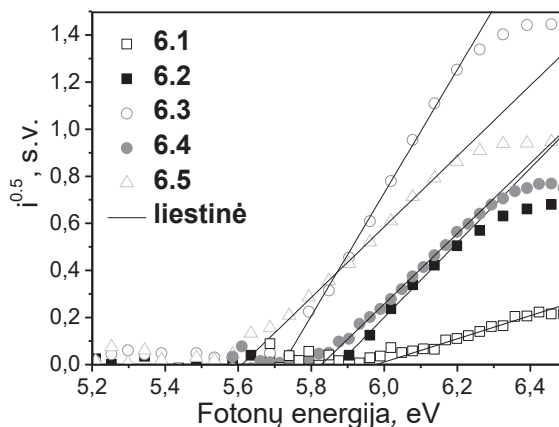


2.21 pav. Difenilsulfonio darinių cheminės struktūros

Junginių **6.1–6.5** kietosios būsenos jonizacijos potencialai (IP_{PES}) nustatyti elektronų fotoemisijos spektrometrijos metodu.

12 lentelė. Junginių **6.1–6.5** elektrocheminės savybės

Junginys	$E_{prad\check{z}}^{ox}$ vs Fc, V	$IP_{CV}/$ $HOMO$, eV	$E_{Acv}/$ $LUMO$, [eV]	E_g^{opt} , eV	IP_{PES} , eV	E_{APES} , eV
6.1	0,54	5,35/–5,41	1,85/–1,87	3,50	5,99	2,53
6.2	0,82	5,74/–5,29	2,02/–1,48	3,72	5,88	2,28
6.3	0,78	5,69/–5,29	2,06/–1,47	3,63	5,72	2,15
6.4	0,58	5,41/–5,41	2,06/–1,60	3,35	5,83	2,56
6.5	0,31	5,03/–5,35	1,78/–1,63	3,25	5,61	2,41

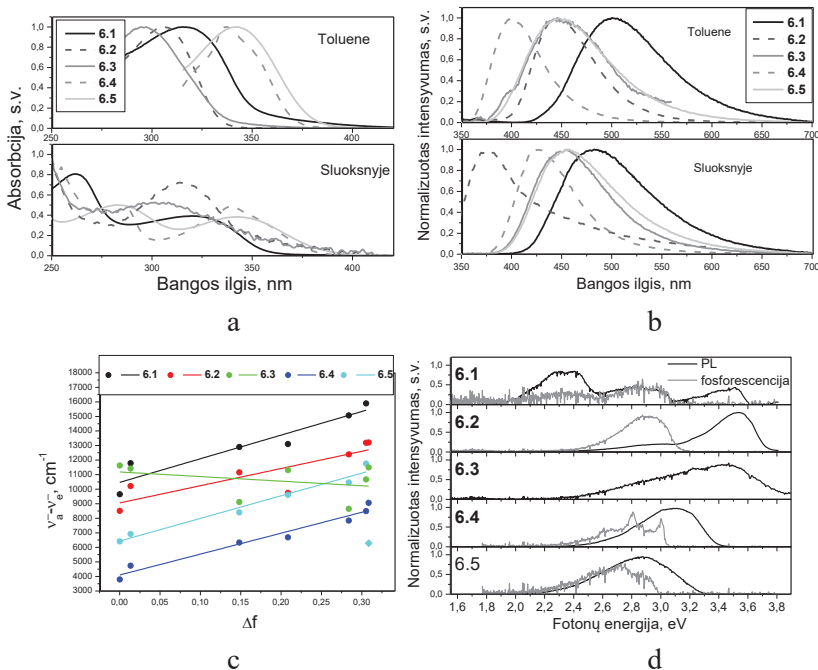


2.22 pav. Junginių **6.1–6.5** sluoksnių fotoelektronų emisijos spektrai

4-Metoksi-9*H*-karbazolilpakeisto difenilsulfonio dariniui **6.4** būdingas didžiausias skylių judris, kuris siekė $2,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$, esant $5,6 \times 10^5 \text{ V/cm}$ elektros laukui. Mažiausia skylių judrio vertė, siekianti $4,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$, esant tam pačiam elektros lauko stipriui, gauta junginyje **6.3**, turinčiame iminostilbeno fragmentą. Gauta krūvininkų judrių seka $6.4 > 6.3 > 6.5$ iliustruoja skirtingų donorinių pakaitų poveikį *para*-pakeistų difenilsulfonio darinių krūvininkų pernašos savybėms.

Tiriamų junginių praskiestų tirpalų ir sluoksnių absorbcijos ir PL spektrai, užfiksuoti kambario ir skysto azoto temperatūroje, pateikti 2.23 pav. Pagrindinės absorbcijos mažos energijos bangos maksimumo bangos ilgis atitinka donorinio fragmento maksimumo bangos ilgį, kaip

ir anksčiau tirtų donoras-akceptorius-donoras struktūros difenilsulfonio dariniuose.¹⁵ Nenustatyta ryškios absorbcijos spektrų koreliacijos su tirpiklio poliškumu.



2.23 pav. Junginių **6.1–6.5**: (a) sluoksnių ir praskiestų tolueno tirpalų absorbcijos spektrai; (b) sluoksnių ir praskiestų tolueno tirpalų PL spektrai; (c) Lippert-Mataga grafikas, parodantis ryšį tarp Stokso poslinkio ir skirtingų tirpiklių poliarizacijos (nepanaudoti duomenys pažymėti rombais); (d) praskiestų THF tirpalų PL ir fosforescencijos spektrai 77 K temperatūroje

Junginių **6.1**, **6.2**, **6.4** ir **6.5** emisijos CT pobūdis polinėje terpėje pasireiškia monotonišku tirpalų PL spektrų bathochrominiu poslinkiu keičiant tirpiklius į labiau polinius (heksanas ($\Delta f = 0,0001$) → metanolis ($\Delta f = 0,3086$)). Gautos vertės gerai koreliuoja su teorinėmis prognozėmis ir atskleidžia susisukusios konformacijos intramolekulinės emisijos CT pobūdį. Didelis CF_3 ir metoksigrupių elektroneigiamumas stiprina emisijos CT pobūdį. Junginių **6.1** ir **6.4** PL gyvavimo trukmių vertės, nustatytos iš junginių sluoksnių PL

gesimo kreivių, aprašytų eksponentinėmis funkcijomis, atspindi greitosios fluorescencijos pobūdį.

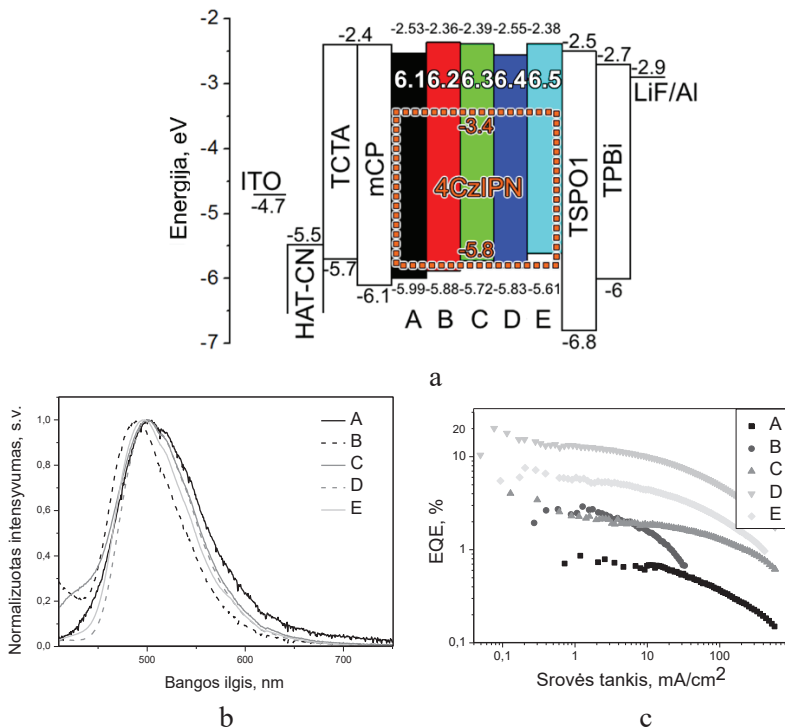
Tiriamų junginių pirmosios singletinės ir tripletinės sužadintų būsenų energetiniai lygmenys įvertinti pagal junginių kietų praskiestų THF tirpalų atitinkamai PL ir fosforescencijos spektrus, užrašytus skysto azoto temperatūroje (2.23 pav., d).

13 lentelė. Junginių **6.1–6.5** fotofizikinės charakteristikos

Junginys	$PLQY_T$ HF^{-1}	$PLQY_{to}$ l^{-1}	PLQ Y sluoks $\cdot 2$	PLQ Y $4CzIPN$ N^3	Gyvavimo trukmės , ns ⁴	Liestin ės nuolydis, 10 ³ cm ^{-1 5}	E_{S1} , eV 6	E_{T1} , eV 6	ΔE_S T , eV ⁶
6.1	0,02	0,02	0,1 2	0,22	1,8, 4,2	16,2	3,6	3,0 8	0,5 2
6.2	0,56	0,33	0,2	0,76	0,5, 6,4	11,8	3,7 3	3,1 2	0,6 1
6.3	~0,000 1	~0,00 01	0,1 3	0,29	3,5, 13,7, 36,9	-3,2	3,8 7	-	-
6.4	0,49	0,43	0,4 9	0,87	4,9, 11,3	14,4	3,3 8	3,0 3	0,3 5
6.5	0,22	0,33	0,2 7	0,28	3,5, 11,5	15,5	3,2 9	2,9 9	0,3

^a Bedeguonių praskiestų junginių tirpalų PLQY vertės. ^b Junginių sluoksnių PLQY vertės. ^c Junginių (5 %) kietųjų 4CzIPN tirpalų sluoksnių PLQY vertės. ^d Apskaičiuota remiantis junginių sluoksnių PL gesimo kreivėmis. ^e Lippert-Mataga grafikų liestinių nuolydžio kampo tangentas. ^f Nustatyta remiantis praskiestų THF tirpalų emisijos spektrais 77 K temperatūroje.

Suformuota ir apibūdinta OLED-ų serija su matricomis **6.1–6.5**. Prietaisų A–E struktūros: ITO / HAT-CN (4 nm) / TCTA (40 nm) / mCP (10 nm) / 4CzIPN:matrica (5wt%, 30 nm) / TSPO1 (4 nm) / TPBi (45 nm) / LiF (0.6 nm) / Al. Pagrindiniai prietaisų A–E elektroliuminescenciniai duomenys pateikti 2.24 pav., b, c.



2.24 pav. Prietaisų A–E: (a) energetinių lygmenų diagrama; (b) EL spektrai esant 9V įtampai; (c) išorinio kvantinio efektyvumo ir srovės tankio tarpusavio priklausomybė

Prietaisas D, turintis junginį **6.4**, pasižymėjo geriausiomis charakteristikomis: maksimalus EQE viršijo 20%, skaištis siekė 28900 cd/m², CIE spalvų indeksas atitiko 4CZIPN emisijos atitinkamą indeksą. Didžiausias junginio **6.4** krūvininkų judris, palyginti su kitų junginių, iš dalies prisidėjo prie šio rezultato. Prietaiso B, turinčio matricą **6.2**, efektyvumas buvo daug mažesnis dėl mažesnio junginio **6.2** krūvininkų judrio.

Šie rezultatai rodo difenilsulfonio darinių su įvairiais donoriniais fragmentais poveikį elektroliuminescencinių prietaisų charakteristikoms ir išryškina 4-metoksi-9*H*-karbazolilpakeisto difenilsulfonio darinio **6.4**, kaip TADF OLED-ų matricos, perspektyvas.

3. IŠVADOS

1. Atlikus fotofizikinių savybių eksperimentinius bei teorinius tyrimus nustatyta, kad nauji benziadiazolo ir karbazolo dariniai pasižymi intramolekuline krūvio pernaša. Atskleista, kad, sumažėjus molekulės susisukimo kampui, fotoluminescencijos kvantinis našumas padidėja iki 0,60. Tetrahidrokarbazolilpakeisto benziadiazolo darinio emisija neefektyvi dėl molekulės susisukimo. Tačiau šis junginys pasižymi fosforescencija bei uždelstą fluorescencija. *Di-tret*-butilkarbazolilpakeistas benziadiazolo darinys pasižymi skylių ir elektronų pernaša, kurių judriai atitinkamai siekia $5,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant $5,8 \times 10^5 \text{ V/cm}$ elektros lauko stipriui, ir $1,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant $5,3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ elektros lauko stipriui. Oranžinio organinio šviesos diodo, kuriame spinduolis yra karbazolo ir benziadiazolo darinys, maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas yra 1,3%.

2. Siekiant suintensyvinti grįžtamąją interkombinacinę konversiją, molekulių orbitalių atskyrimas pasiektas prie cianobenzono fragmento nesimetriškai prijungus donorinius fragmentus. To rezultatas – efektyvi termiškai aktyvuotoji uždelstoji fluorescencija. Kietųjų bandinių fotoluminescencijos kvantinė išeiga siekė 42%. Organinių šviesos diodų, turinčių fenoksazinil- ir akridanilpakeisto benznitrilo darinį, buvo 16,3 cd/A maksimalus srovės efektyvumas, 12,2 lm/W maksimalus galios efektyvumas ir 5% maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas.

3. Nustatyta, kad *di-tret*-butildimetildihidroakridinilpakeistiems difenilsulfonio arba dibenztiofeno *S,S*-dioksido dariniams būdingas beveik nulinis singletinės-tripletinės energijų skirtumas, kuris lėmė efektyvią grįžtamąją interkombinacinę konversiją. Organinio šviesos diodo, kurio spinduolis yra donorinį fragmentą *para*-padėtyje turintis difenilsulfonio darinys, maksimalius srovės, galios ir išorinis kvantinis efektyvumus atitinkamai buvo 61,1 cd/A, 64,0 lm/W ir 24,1%.

4. *Tret*-butilkarbazolilpakeisto difeniltriazino dariniai pasižymi termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija. Organinių šviesos diodų, kurių emisinius sluoksnius sudaro šie junginiai,

disperguoti 1,3-bis(*N*-karbazolil)benzeno matricioje, maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas siekia 6,3%.

5. Nustatyta, kad di(tetra)metoksikarbazolo ir dibenzfurano darinių tripletinių energijų vertės yra apie 2,9 eV. Šie junginiai panaudoti kaip matricos fosforescuojančiuose ir termiškai aktyvuotąja uždelstąja fluorescencija paremtuose organiniuose šviesos dioduose, kuriems būdinga žalia ir raudona emisija. Šių prietaisų maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas viršijo 12%.

6. 4-Metoksi-9*H*-karbazolilpakeisto difenilsulfono darinys pasižymi dideliu skylių judriu, kuris siekia $2,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$, esant $5,6 \times 10^5 \text{ V/cm}$ elektros lauko stipriui. Jo molekulinio mišinio su 2,4,5,6-tetra(9*H*-karbazol-9-il)izoftalonitrilu fotoluminescencijos kvantinis našumas siekia 87%. Naudojant šį junginį kaip matricą, sukonstruotas organinis šviesos diodas, paremtas žalios spalvos termiškai aktyvuotąja uždelstąja fluorescencija. Šis prietaiso skaistis siekė 28900 cd/m^2 o maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas – 20,1%.

4. LITERATŪRA

1. KARLICEK, R., Ch.-Ch. SUN, G. ZISSIS, and R. MA. *Handbook of advanced lighting technology*. Switzerland : Springer International Publishing AG, 2017.

2. KAFABI, Z. H. *Organic electroluminescence (Optical engineering)*. Marcel Dekker Inc., 2005.

3. VAN DER WIELEN, Bernd. *Over One Billion Smartphones Globally Have an OLED Screen* [interactive]. 2019. [read 30-08-2019]. Access via the Internet: <https://newzoo.com/insights/articles/over-one-billion-smartphones-globally-have-an-oled-screen/>

4. GIEBINK, N. C., et al. Intrinsic luminance loss in phosphorescent small-molecule organic light emitting devices due to bimolecular annihilation reactions. *Journal of Applied Physics* [interactive]. 2008, vol. 103, 044509. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1063/1.2884530>>.

5. LEE, J., et al. Hot excited state management for long-lived blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nature*

Communications [interactive]. 2017, vol. 8, 15566. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1038/ncomms15566>>.

6. GUDEIKA, D., et al. Differently substituted benzothiadiazoles as charge-transporting emitters for fluorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments* [interactive]. 2019, vol. 166, 217-225. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.017>>.

7. WEN, P., et al. A- π -D- π -A carbazole derivatives with remarkable solvatochromism and mechanoreponsive luminescence turn-on. *Journal of Materials Chemistry C* [interactive]. 2017, vol. 5, 6136–6143. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1039/c7tc00559h>>.

8. ANANT, P., et al. A simple route toward the synthesis of bisbenzothiadiazole derivatives. *Organic Letters* [interactive]. 2008, vol. 10, 5533–5536. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1021/ol8022837>>.

9 WALBA, H., and BRANCH G. E. K. The absorption spectra of some N-substituted p-aminotriphenylmethyl ions. *Journal of the American Chemical Society* [interactive]. 1951, vol. 73, 3341–3348. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1021/ja01151a102>>.

10. GUDEIKA, D., et al. Differently substituted benzonitriles for non-doped OLED. *Dyes and Pigments* [interactive]. 2020, vol. 172, 107789. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107789>>.

11. BUCINSKAS, A., et al. Methoxycarbazolyl-disubstituted dibenzofuranes as holes- and electrons-transporting hosts for phosphorescent and TADF-based OLEDs. *Dyes and Pigments* [interactive]. 2020, vol. 172, 107781. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107781>>.

12. SKUODIS, E., et al. Aggregation, thermal annealing, and hosting effects on performances of an acridan-based TADF emitter. *Organic Electronics* [interactive]. 2018, vol. 63, 29–40. Access via the Internet: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1566119918304610?toKen=99C0C9B78643DDA6FE683CC54C4931E3EB5388718852C0A95F2DE12EBF7F87E498D8F41658EF5CCEE0A7167AE3B55FA2>>.

13. KAJI, H., et al. Purely organic electroluminescent material realizing 100% conversion from electricity to light. *Nature Communications* [interactive]. 2015, vol.6, 8476. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1038/ncomms9476>>.

14. BEZVIKONNYI, O., et al. Diphenylsulfone-based hosts for electroluminescent devices: Effect of donor substituents *Dyes and Pigments* [interactive]. 2020, 108104. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108104>>.

15. BEZVIKONNYI, O., et al. Effect of donor substituents on thermally activated delayed fluorescence of diphenylsulfone derivatives. *Journal of Luminescence* [interactive]. 2019, vol. 206, 250-259. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.018>>.

5. MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SARAŠAS

1. Bezvikonnyi, Oleksandr; Gudeika, Dalius; Volyniuk, Dmytro; Rutkis, Martins; Grazulevicius, Juozas V. Diphenylsulfone-based hosts for electroluminescent devices: Effect of donor substituents // *Dyes and Pigments*. 2020, vol. 175, 108104.
2. Gudeika, Dalius; Miasojedovas, Arunas; Bezvikonnyi, Oleksandr; Volyniuk, Dmytro; Gruodis, Alytis; Jursenas, Saulius; Grazulevicius, Juozas V. Differently substituted benzothiadiazoles as charge-transporting emitters for fluorescent organic light-emitting diodes // *Dyes and Pigments*. 2019, vol. 166, p. 217-225.
3. Gudeika, Dalius; Bezvikonnyi, Oleksandr; Volyniuk, Dmytro; Grazulevicius, Juozas V. Differently substituted benzonitriles for non-doped OLEDs // *Dyes and Pigments*. 2020, vol. 172, 107789.
4. Gudeika, Dalius; Lee, Jiun Haw; Lee, Pei-His; Chen, Chia-Hsun; Chiu, Tien-Lung; Baryshnikov, Glib V.; Minaev, Boris F.; Ågren, Hans; Volyniuk, Dmytro; Bezvikonnyi, Oleksandr; Grazulevicius, Juozas V. Flexible diphenylsulfone versus rigid dibenzothiophene dioxide as acceptor moieties in donor-acceptor-donor TADF emitters for highly efficient OLEDs // *Organic Electronics*. 2020, vol. 83, 105733. doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105733>.
5. Bucinskas, Audrius; Bezvikonnyi, Oleksandr; Gudeika, Dalius; Volyniuk, Dmytro; Grazulevicius, Juozas V. Methoxycarbazolyl-disubstituted dibenzofuranes as holes- and electrons-transporting

hosts for phosphorescent and TADF-based OLEDs // *Dyes and Pigments*. 2020, vol. 172, 107781.

6. PRANEŠIMAI TARPTAUTINĖSE MOKSLINĖSE KONFERENCIJOSE

1. Bezvikonnyi, Oleksandr; Yashchuk, Valeriy; Kosach, Vitaliy; Gražulevičius, Juozas Vidas; Lygaitis, Ramūnas. Influence of EEET on characteristics of OLED light-emitting layers // *Molecular crystals and liquid crystals : the jubilee 10th international conference on electronic processes in organic and inorganic materials, ICEPOM-10, May 23- 27, 2016, Ternopil, Ukraine*;
2. Bezvikonnyi, Oleksandr; Volyniuk, Dmytro; Skuodis, Eigirdas; Gudeika, Dalius; Gražulevičius, Juozas Vidas. Combination of aggregation-enhanced emission and thermally activated delayed fluorescence observed in the derivatives containing donor and acceptor moieties // *Baltic polymer symposium 2016 : Klaipeda, September 21-24, 2016 : programme and abstracts / Kaunas University of Technology, Vilnius University, Klaipeda University. Kaunas : Kaunas University of Technology, 2016. p. 76*;
3. Bezvikonnyi, Oleksandr; Gudeika, Dalius; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas. Diphenylsulfone-based TADF emitters substituted by different donor units // *State of the Art in Organic-only TADF OLEDs. From Theory to Applications [elektroninis išteklius] : XXIIInd International Krutyn Summer School 2017 Krutyń, Masurian Lake District, Poland, May 21-27, 2017 / Organizers: Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Poland, Durham University, UK, Strathclyde University, UK, and Silesian University of Technology, Poland*;
4. Bezvikonnyi, Oleksandr; Gudeika, Dalius; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas. Combination of aggregation enhanced emission and thermally activated delayed fluorescence exhibited by donor substituted benzonitrile derivatives // *Baltic polymer symposium 2017 [elektroninis išteklius] : Tallinn, Estonia, 20-22 September, 2017 / Co-organized by Tallinn*

University of Technology and COST action CA15107. Tallinn : TTU. 2017, p. 100;

5. Bezikonnyi, Oleksandr; Gudeika, Dalius; Volyniuk, Dmytro; Grazulevicius, Juozas V. An electroplex-forming derivative based on 1,8-naphthalimide and perynyl as the host for red PhOLEDs // ICOM 2018: 5th international conference on the physics of optical materials and devices, Igalo, Montenegro, August 27th – August 31st, 2018: book of abstracts. Beograd : Institut za nuklearne nauke “Vinča”, 2018. p. 144;
6. Bezikonnyi, Oleksandr; Gudeika, Dalius; Volyniuk, Dmytro; Grazulevicius, Juozas Vidas. Derivatives of tri-, tetraphenylethylene and 1.8-naphthalimide exhibiting aggregation induced emission enhancement as emitters for OLEDs // 13th international conference on optical probes of organic and hybrid optoelectronic materials and applications, 7-12 July, 2019, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius. 2019, p. 16.

7. GYVENIMO APRAŠYMAS

Vardas ir pavardė	Oleksandr Bezvikonnyi
Gimimo data	1992 11 25
Elektroninio pašto adresas	oleksandr.bezvikonnyi@gmail.com
Išsilavinimas	
2009-2015	Fizika, Kijevo nacionalinis Taraso Ševčenkos universitetas, Kijevas, Ukraina
Projektinė veikla	
01-12-2015 - 31-05-2016	Dotacijos sutartis Nr. 316010. Europos Bendrijos 7-osios bendrosios programos projekto „Organinių puslaidininkių tyrimo kompetencijos centras (CEOSeR)“, Finansuojanti institucija - Europos Komisija. Vadovas - prof. habil. dr. J.V.Gražulevičius.
01-01-2014 - 31-12-2017	FP7-PEOPLE-2013-IRSES Nr. 612670. „Multicoloured ambipolar conducting polymers for single polymer optoelectronic devices (AmbiPOD)“. 2014-01-01 - 2017-12-31. Finansuojanti institucija - Europos Komisija, FP7-SP3-PEOPLE. Koordinatorius – W. Domagala.

07-04-2017 - 08-09-2018

Nr. PP29/173. "Influence of structure properties of organic solid-state emitters on their thermally activated delayed fluorescence efficiency (X-rayTADF)". Finansuojanti institucija - R&D ir Innovation Fund of Kaunas University of Technology. Vadovas - prof. habil. dr. J.V.Gražulevičius.

2017-10-02 -

MIP17/101, „Development of white electroluminescence devices based on multi-exciplex emitters(OWEX)". Finansuojanti institucija - LMT. Vadovas - habil.dr. D. Volyniuk.

8. ABSTRACT

Humanity entered the digital era in the twenty-first century. All the aspects of modern life including work and recreation are affected by the rapidly accelerating integration of computers and the society. The major way of comprehension of massive data as well as every-day information for people is visual interpretation. Monitors help to simplify scientific, manufacturing or any other kind of activities. The development of the display technology helps to make complex things dramatically easier to deal with.

The ease of the visual perception of information is a driver of rapid changes in the culture, industry and the commercial sector. The technology of organic light emitting diodes (OLED) has many advantages in comparison with the competitive technologies which make it one of the most promising for further expansion. The valuable properties of OLEDs are design simplicity, low cost, low mass, low consumption of electricity, high definition and quality of picture, wide viewing angles, negligible times of response, a wide range of operational temperatures etc.^{1,2} The milestone of one billion OLED displays fabricated for smartphones was achieved in July 2018.³ The next big step is the wide use of flexible and transparent displays.

Researchers around the globe are involved in overcoming the challenges of OLED technology which are the obstacles for its undisputable dominance in the global display market. The main point of them is the decrease of the cost of energy consumption as well as the increase of the lifetime of devices, especially of those emitting blue light.⁴ Blue emitters are required to have high energy levels of excited states. As a consequence, it is more complicated to direct energy to provide blue emission than green and red. Bonds of blue emitters tend to break down, and excitation is deactivated preferably by non-radiative ways.^{4,5} The challenge in the field of the OLED technology is the efficiency increase of devices avoiding negative effects, such as high cost, insufficient stability of the product, and the complexity of the fabrication process.

Investigation of the most promising recent approaches to increase the efficiency of OLEDs, such as the phenomenon of thermally activated delayed fluorescence (TADF), aggregation-induced emission (AIE) or aggregation induced emission enhancement (AIEE), electrophosphorescence (phosphorescent OLED, PhOLED),

ambipolarity of emitting species is relevant for developing better understanding of the ways how illuminating devices can be improved under control of the color-tunable electroluminescence.

In order to achieve the required characteristics and quality of OLEDs, specifically designed molecular structures of electroactive compounds have to be utilized in the functional layers of the devices. **The aim of the presented work** is comprehensive analysis of the structure-properties relationship of new organic electroactive compounds necessary for the improvement of OLEDs.

The tasks of the dissertation:

- Investigation of photophysical, electroluminescent, thermal properties new carbazolyl- and 1,2,3,4-tetrahydrocarbazolyl-substituted benzothiadiazoles with donor-acceptor-donor structures;
- Photophysical and electroluminescent investigation of new symmetrical and asymmetrical donor-acceptor-donor bipolar derivatives of benzonitrile containing phenoxazine, phenothiazine, dimethyldihydroacridine, carbazole moieties as donor units;
- Photophysical and electroluminescent study of the new donor-acceptor-donor type TADF emitters with diphenylsulfone as acceptor and 2-(trifluoromethyl)-10*H*-phenothiazine, 10,11-dihydro-5*H*-dibenz[b,f]azepine, 5*H*-dibenz[b,f]azepine, 4-methoxy-9*H*-carbazole or 1,2,3,4-tetrahydro-9*H*-carbazole as donor units.
- Study of thermal, photophysical, electrophysical and electroluminescent properties of the new derivatives of methoxytriazine containing *tert*-butylcarbazole moieties;
- Investigation of methoxycarbazolyl-disubstituted dibenzofurane derivatives as hosts for guest:host systems of TADF-based and phosphorescent OLEDs;
- Photophysical and electroluminescent investigation of the new diphenylsulfones substituted by *tert*-butylcarbazole and carbazole units in *para*- and *ortho*- positions as hosts for TADF-based OLEDs.

Novelty and relevance of the thesis:

- Red non-doped OLEDs based on new donor-acceptor-donor emitters with a benzothiadiazole acceptor and carbazolyl donors were designed, fabricated and characterized;
- The possibility of tuning characteristics of TADF and AIEE by selection of dimethylhydroacridine, phenoxazine, carbazole and phenothiazine donating substituents in donor-acceptor-donor benzonitrile derivatives was demonstrated for the first time.
- Newly designed and synthesized TADF emitters based on diphenylsulfone and dibenzothiohene derivatives with two di-*tert*-butyldimethylhydroacridine substituents were utilized in the fabrication of efficient OLEDs;
- Photochemical and electroluminescent characterization of the series of triphenyltriazine substituted by *tert*-butylcarbazolyl moieties as TADF emitters was performed for the first time;
- The suitability of methoxycarbazolyl-disubstituted dibenzofurans which showed acceptable charge transporting properties for the application as hosts for green TADF OLEDs and green/red PhOLEDs was demonstrated for the first time;
- For the first time, diphenylsulfone-based donor-acceptor-donor derivative was successfully employed as efficient host for TADF OLED.

CONCLUSIONS

1. Intramolecular charge transfer was observed in the derivatives of benzothiadiazole and carbazole. The reduction of molecular twisting resulted in a photoluminescence quantum yield reaching 0.60. The fluorescence of tetrahydrocarbazolyl-substituted benzothiadiazole derivative was very weak due to molecular twisting. However, this compound exhibited phosphorescence and delayed fluorescence. Di-*tert*-butylcarbazolyl-substituted benzothiadiazole showed an efficient charge transport with mobilities of $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at an electric field of $5.8 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ for electrons and $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at $5.3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ for holes.

The organic light emitting diode employing a derivative of carbazole and benzothiadiazole as the emitter demonstrated orange emission with a maximum external quantum efficiency of 1.3%.

2. The separation of the frontier molecular orbitals for the enhancement of the reverse intersystem crossing was achieved by asymmetrical substitution of the cyanobenzene moiety with electron donating fragments, which resulted in efficient thermally activated delayed fluorescence with photoluminescence quantum yields of neat solid samples of up to 42%. Organic light emitting diodes employing the layer of a benzonitrile derivative containing phenoxazine and acridine as the emissive layer showed a maximum current efficiency of 16.3 cd/A, a maximum power efficiency of 12.2 lm/W, and a maximum external quantum efficiency of 5%.

3. Nearly zero singlet-triplet energy gaps were achieved in (di-*tert*-butyl)dimethylacridin-substituted derivatives of diphenylsulfone and dibenzothiophene *S,S*-dioxide which resulted in effective reverse intersystem crossing and thermally activated delayed fluorescence. The organic light emitting diode with *para*-donor-substituted diphenylsulfone as the emitter showed a maximum current efficiency of 61.1 cd·A⁻¹, a power efficiency of 64.0 lm·W⁻¹, and an external quantum efficiency of 24.1%.

4. Thermally activated delayed fluorescence was detected for the derivatives of triphenyltriazine substituted by *tert*-butylcarbazole moieties. Organic light emitting diodes based on these derivatives doped in 1,3-bis(*N*-carbazolyl)benzene showed a maximum external quantum efficiency of up to 6.3%.

5. Derivatives of di(tetra)methoxycarbazole and dibenzofuran showed triplet energies of *ca.* 2.9 eV. The compounds were employed as host materials for green and red phosphorescent organic light emitting diodes and for devices based on thermally activated delayed fluorescence which showed a maximum external quantum efficiency exceeding 12%.

6. 4-Methoxy-9-carbazolyl-substituted derivative of diphenylsulfone demonstrated a high hole mobility reaching 3·10⁻⁴ cm²·V⁻¹·s⁻¹ at an electric field of 5.3·10⁵ V/cm. Its molecular mixture with 2,4,5,6-tetra(9-carbazolyl)isophthalonitrile showed a photoluminescence quantum yield of 87%. The organic light emitting diode based on this host and emitter exhibiting thermally

activated delayed fluorescence showed green emission with a brightness of $2.9 \cdot 10^4$ cd/m², and a maximum external quantum efficiency of 20.1%.

9. PADĖKA

Nuoširdžiai dėkoju prof. habil. dr. Juozui Vidui Gražulevičiui už nepaprastą galimybę mokytis ir dirbti Kauno technologijos universitete bei patarimus atliekant tyrimus.

Širdingai dėkingas habil. dr. Dmytro Volyniuk už palaikymą, naudingus patarimus ir pagalbą atliekant darbus.

Dr. Daliui Gudeikai ir dr. Audriui Bučinskui labai dėkingas už leidimą tyrinėti jų junginius bei jų bendradarbiavimą atliekant tyrimus.

Labai dėkingas kolegoms už bendradarbiavimą bei tėvams ir daugeliui kitų žmonių, kurie man padėjo per visus šiuos metus.

UDK 547-3+621.383.52](043.3)

SL344. 2020-07-14, 2 leidyb. apsk. 1. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas

Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

