НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА» МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА» МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця на правах наукової доповіді

ІВАНЮК ХРИСТИНА БОГДАНІВНА

УДК 621.382.592

ДИСЕРТАЦІЯ

ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ ТА ГІБРИДНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СТРУКТУР ІЗ ЗАДАНИМИ СПЕКТРАЛЬНО-ЕНЕРГЕТИЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

05.27.06 Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки»

<u>05 – Технічні науки</u>

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів має посилання на відповідне джерело

Х.Б. Іванюк

Науковий консультант: Стахіра Павло Йосипович доктор технічних наук, професор

АНОТАЦІЯ

Іванюк Х.Б. Фізико-технологічні основи формування органічних та гібридних світловипромінювальних структур із заданими спектральноенергетичними характеристиками – кваліфікаційна наукова праця на правах наукової доповіді.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – «Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки» (171-Електроніка) – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2025.

Дисертація спрямована на комплексне вирішення основних наведених задач у галузі органічної світловипромінювальної електроніки - від підбору новосинтезованих амбіполярних органічних напівпровідників та квантових точок в якості мультифункціональних шарів нанорозміних гетероструктур до реалізованих конструкторсько-технологічних розробок високоефективних OLED- та QLED-пристроїв різних типів генерації.

Такий підхід вимагає проведення фундаментальних та прикладних досліджень природи люмінесценції молекулярних плівок та гетероструктур на їх основі, розробку нових методів технологічної імплементації сполук органічної та неорганічної природи в світловипромінювальну гетероструктуру та ефективних архітектурних рішень побудови OLED-пристроїв для RGB-колірних систем дисплейних технологій та білого кольору свічення дифузних систем освітлення на основі екологічно чистих матеріалів. З урахуванням викладеного, дисертація має наукову й практичну цінність, а її результати є актуальними для галузі електроніки.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розробці технологічних та конструктивних засад формування мультифункціональних світловипромінювальних органічних і гібридних гетероструктур. У роботі розглянуто особливості та методи дослідження органічних донорно-акцепторних сполук, встановлено закономірності електролюмінесцентних властивостей гетероструктур від хімічної структури сполук, архітектури побудови та технологічних методів формування гетероструктур. Зокрема:

1. Продемонстровано, що створення умов, які мінімізують поляронтриплетну анігіляцію, та впровадження нових архітектур емітерів, дозволяють підвищити зовнішню квантову ефективність і яскравість глибоко-синіх OLED до рекордних значень.

2. Показано, що на основі інтеграції інтерфейсного та об'ємного ексиплексу, оптимізації енергетичних рівнів компонент для активації зворотного міжсистемного переходу (RISC) і використання ексиплексів як матриці для емісійних компонент вдається забезпечити затриману флуоресценцію та підвищити ефективність органічних світловипромінювальних діодів (OLED).

3. Встановлено, що використання ексиплексів як складових багатоканальної емісії дозволяє покращити параметри світловипромінювальних гетероструктур OLED. Зокрема, реалізація передавання енергії в інтерфейсі між ексиплексом та флуоресцентним емітером за механізмом Ферстера (FRET) сприяє підвищенню квантової ефективності (EQE).

4. Запропоновано спін-чутливий метод діагностики (електролюмінесценція в умовах парамагнітного резонансу) внутрішньо-молекулярної та міжмолекулярної затриманої флуоресценції емітера та багатоканальної емісії на його основі, що дозволяє оцінити вплив процесу зворотного міжсистемного переходу (RISC) триплетного стану молекули або молекулярної системи у синглетний стан і в свою чергу вплив на ефективність роботи органічних світлодіодів.

5. Розроблено новий технологічний виготовлення метод світловипромінювальних пристроїв основі неорганічних на квантових наноструктур, що дозволяє покращити колірні характеристики та стабільність пристроїв при високих напругах живлення. Вперше застосовано метод «сухого розпилення» нанопорошку цирконату барію та модель переносу енергії між органічними та неорганічними компонентами, що дозволяє значно підвищити ефективність передачі енергії та покращити спектральні властивості пристроїв.

6. Продемонстровано можливість підсилення вузьконаправленого (лазерного) випромінювання флуоресцентного матеріалу (похідні i трифенілвінілфенілу дигідроіндолокарбазолу) безрезонаторній y рідкокристалічній фотонній структурі.

7. Показано, що двоканальна емісія в гібридній гетероструктурі на основі квантових точок CdTe/CdS (ядро-оболонка), яка поєднує два механізми світловипромінювання емітера в межах структури, сприяє перенесенню енергії між квантовими точками та органічними молекулами, забезпечуючи стабільність структури, зменшуючи втрати енергії та підтримуючи рівновагу між енергетичними станами в процесі рекомбінації носіїв заряду.

8. Продемонстровано, що на основі нових планарних сполук, похідних карбазоловмісного тетрафлуоровінілфенілу, розроблені та сформовані різні типи органічних світловипромінювальних гетероструктур (COLED, IBOLED, QLED).

Практичне значення отриманих результатів.

1. Досліджено та продемонстровано конструкторсько-технологічний вплив системи «гість – господар», створеної на основі новосинтезованих амбіполярних карбазоловмісних ціанотрифенілбензолів, на підвищення зовнішньої квантової ефективності органічних електролюмінесцентних пристроїв глибокого синього кольору. Досягнута ефективність у діапазоні від 10,9% до 14,1% підтверджує ефективність конструкції та застосування цих матеріалів у RGB - колірній моделі для сучасних дисплейних технологій.

2. Запропоновано та реалізовано технологічний підхід, що поєднує флуоресцентне, затримане флуоресцентне та ексиплексне випромінювання в межах однієї гетероструктури. Це дозволяє забезпечити багатоканальну емісію з регульованими характеристиками «теплого» білого та білого випромінювання, що відкриває нові можливості для створення ефективних світловипромінювальних пристроїв із широким спектром застосувань.

3. Розроблено технологічний метод створення РЗЗ-лазера, заснованого на органічних сполуках - похідних індолокарбазолу та рідкокристалічній холестерико-нематичної суміші, з оптичною накачкою на довжині хвилі 352 нм.

Запропонований технологічний підхід до створення РЗЗ-лазерів на основі органічних сполук і рідкокристалічних сумішей відкриває нові можливості для розробки лазерів з налаштованими параметрами випромінювання на основі цілої серії сполук похідних індолокарбазолу та дозволяє адаптувати спектральні характеристики та й ефективність лазерів під конкретні, наперед задані вимоги.

4. Показано технологічну реалізацію електролюмінесценції квантових точок CdTe/CdS та CdSeS/ZnS в гібридних гетероструктурах, що забезпечують високу яскравість свічення понад 10 000 кд/м². Інтеграція різних типів квантових точок згідно з наведеними конструктивно-технологічних підходів в органічну світловипромінювальну гетероструктуру дозволила досягти високої чистоти кольору (FWHM= 30 нм) та значної ефективності (EQE до 4.5%) розроблених пристроїв.

5. Розроблений технологічний метод «сухого розпилення» у вакуумі (dry spray process) нанопорошку цирконату барію, імплементованого в архітектуру гібридної світловипромінювальної структури (ITO/TCTA/BaZrO3/Bphen /Ca /Al). електролюмінесценцію дозволив отримати високотемпературного Розроблений цирконату барію. метод інтеграції нанопорошку сприяє високотемпературних матеріалів (перовскит-цирконатів) у гібридні електронні структури з використанням термовакуумного осадження.

6. Багатофункціональне використання нових планарних сполук, похідних карбазоловмісного тетрафлуоровінілфенілу, дозволяє спростити технологічні процеси виготовлення RGB - дисплейних структур.

Результати дисертації впроваджено в наукових дослідженнях та навчальному процесі у Національному університеті «Львівська політехніка» на кафедрі електронної інженерії, а також розроблені підходи, методи та засоби, зокрема, технологічні підходи продемонстрували ефективність використання органічних та гібридних світловипромінювальних структур для підвищення енергоефективності та завадостійкості оптичних сенсорів, які використовуються на підприємстві ДП «Мікроприлад 07». Вказані впровадження підтверджуються відповідними актами.

У першому розділі «Сучасний стан розвитку органічних та гібридних світловипромінювальних структур» проведено аналіз літературних джерел, за результатами якого визначено основні властивості органічних донорноакцепторних напівпровідникових сполук та гетероструктур на їх основі, шляхи підвищення їх ефективності та колірних параметрів. Визначено переваги та недоліки існуючих конструкторсько-технологічних методів побудови світловипромінювальних гетероструктур щодо їх практичного застосування. Відзначено, що структура і властивості органічних напівпровідникових плівок суттєво залежать від технологічних умов їх отримання.

Сформульовано проблему та визначено основні завдання дисертаційного дослідження щодо розроблення органічних та гібридних гетероструктур для високоефективних світловипромінювальних пристроїв на основі донорноакцепторних органічних сполук, квантових точок та наночастинок ZnO.

У другому розділі «Дослідження механізмів затриманої флуоресценції (TADF та TTA) в амбіполярних сполуках з метою їх застосування як високоефективних органічних світловипромінювальних емітерів у досліджено ефективність органічних світлодіодів (OLED), що структурах» працюють на основі механізмів затриманої флуоресценції TTA та TADF. Розглянуто органічні новосинтезовані сполуки, які залучають енергію триплетних станів у випромінювальну рекомбінацію. Показана реалізація двох механізмів флуоресценції світловипромінювальних затриманої в гетероструктурах. Конструкторський підхід забезпечив високу зовнішню квантову ефективність випромінювання до 14% завдяки хорошому перенесенню заряду та ефективному використанню енергії збудження.

Окремо також показано дослідження інших новосинтезованих матеріалів, які можуть забезпечити вищу ефективність гетероструктури за рахунок механізму затриманої флуоресценції, що дозволило отримати ефективні світлодіодні пристрої синього кольору при низькому енергоспоживанні.

У третьому розділі «Розроблення конструкторсько-технологічного методу реалізації міжмолекулярних донорно-акцепторних комплексів з метою отримання затриманої флуоресценції для повноколірних світловипромінювальних структур» досліджено властивості нових матеріалів для створення ефективних органічних світловипромінювальних пристроїв. Показана технологічна можливість реалізації міжмолекулярної затриманої флуоресценції з використанням донорної та акцепторної складових.

Запропоновано підходи до формування гетероструктур із багатоканальною емісією та розроблено нові методи інтеграції емісії різної природи в одну гетроструктуру для забезпечення ефективності гетероструктури та її колірних параметрів.

Продемонстровано можливість ефективного перенесення енергії в таких системах, що забезпечує покращення світлових, енергетичних та експлуатаційних характеристик пристроїв.

У четвертому розділі «Дослідження електролюмінесценції повноколірного OLED з багатоканальною TADF емісією в умовах парамагнітного резонансу» досліджено органічні світлодіоди (OLED), що базуються на механізмі затриманої флуоресценціїї (TADF), зокрема внутрішньота міжмолекулярному механізмах цього явища. Показана конструкторськотехнологічна імплементація новосинтезованої сполуки, яка демонструє як внутрішньомолекулярну затриману флуоресценцію, так і формує ексиплексні стани у поєднанні з донорним матеріалом.

За допомогою дослідження електролюмінесценції світловипромінювальної гетероструктури в умовах парамагнітного резонансу проаналізовано спінозалежні процеси переходу з триплетного у синглетний стан. Це дослідження дозволило краще зрозуміти процеси світловипромінювання в TADF матеріалах, що дало змогу оптимізувати конструкцію OLED для підвищення їх ефективності, стабільності та якості свічення.

Запропоновано конструктивний підхід комбінування TADF і ексиплексного випромінювання на основі однієї новосинтезованої сполуки в різних співвідношеннях дозволило отримати OLED теплого білого кольору з яскравістю понад 40 000 кд/м² та зовнішньою квантовою ефективністю майже 19%.

П'ятий розділ «Розроблення технологічних підходів реалізації каналів перенесення енергії від органічної компоненти до неорганічної гостьової компоненти в світловипромінювальних композитних гетероструктурах». В розділі показано застосування неорганічних квантових точок в органічних та гібридних гетероструктурах. Отримана багатоканальна електролюмінесценція квантових точок в органічних гетероструктурах забезпечила широкий спектр випромінювання завдяки комбінованій емісії від різних рівнів збудження квантових точок типу ядро/оболонка. Використання квантових точок в органічній гетероструктурі як емісійного шару дозвлило отримати стабільну ефективність та зовнішню квантову ефективність у всьому діапазоні густин струмів.

В «Багатофункціональне розділі шостому застосування новосинтезованих 2d-сполук для розроблення різних типів органічних світловипромінювальних гетероструктур» показано. як лизанй гетероструктури і технологічні способи застосування однієї сполуки дозволяють отримати як традиційні так і інвертні світловипромінювальні гетероструктури з різними колірними параметрами, ефективністю і практичним застосуванням на основі однієї сполуки. Показано застосування новосинтезованої сполуки як синого емітера, акцептора в ексиплексних емісійних шарах і як матриці для органічних світлодіодів на основі квантових точок.

механоелектролюмінесцентних дослідження Проведено властивостей новосинтезованої сполуки, шо використовується емітер ЯК y гетероструктурах, багатофункціональних органічних які можуть бути інтегровані в гнучкі електронні пристрої.

Сьомий розділ «**Технологічні особливості побудови RGB систем на основі флуоресцентних та фосфоресцентних емітерів**». У розділі розглянуто технологічні особливості побудови RGB систем на основі флуоресцентних та фосфоресцентних емітерів для органічних світлодіодів (OLED). Технологічно реалізовано різні методи інтеграції новоситезованих емітерів для досягнення стабільного кольорового відтворення, що відповідає колірним параметрам RGB систем та високої квантової ефективності кожного типу світлодіодів.

Ключові слова: органічна світловипромінювальна структура, гібридна гетероструктура, донорно-акцепторні сполуки, ексиплекс, наночастинки ZnO, WOLED (white organic light-emitting diode), затримана флуоресценція (TADF)

Ivanyuk H.B. Physical and technological bases of the formation of organic and hybrid light-emitting structures with specified spectral and energy characteristics - Qualifying scientific work as the scientific report.

Thesis for the Doctor's degree of Technical Sciences in the specialty - "05.27.06 – Technology, equipment and production of electronic devices" (171-Electronics) - Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2025.

The dissertation aims to comprehensively address the main challenges in the field of organic light-emitting electronics, from the selection of newly synthesized ambipolar organic semiconductors and quantum dots as multifunctional layers in nanostructured heterostructures, to the realization of design and technological developments of high-efficiency OLED and QLED devices of various generation types. This approach requires fundamental and applied research on the nature of luminescence in molecular films and the heterostructures based on them, the development of new methods for the technological implementation of organic and inorganic compounds in light-emitting heterostructures, and effective architectural solutions for constructing OLED devices for RGB color systems in display technologies and white light-emitting diffusive lighting systems based on environmentally friendly materials. Given the above, the dissertation holds both scientific and practical value, and its results are highly relevant for the electronics industry.

Scientific novelty of the obtained results.

The scientific novelty of the obtained results lies in the development of technological and design principles for the formation of multifunctional light-emitting organic and hybrid heterostructures. The work explores the features and methods of studying organic donor-acceptor compounds and establishes the regularities of electroluminescent properties of heterostructures depending on the chemical structure of the compounds, the architecture of the construction, and the technological methods of forming heterostructures. In particular:

1. It has been demonstrated that creating conditions that minimize polaron-triplet annihilation and introducing new emitter architectures allow for an increase in the external quantum efficiency and brightness of deep-blue OLEDs to record values.

2. It has been shown that by integrating interface and bulk exciplexes, optimizing the energy levels of components to activate reverse intersystem crossing (RISC), and using exciplexes as a matrix for emissive components, it is possible to achieve long-lived fluorescence and enhance the efficiency of organic light-emitting diodes (OLEDs).

3. It has been established that using exciplexes as components of multichannel emission improves the parameters of OLED light-emitting heterostructures. In particular, the implementation of energy transfer at the interface between the exciplex and the fluorescent emitter via the Förster resonance energy transfer (FRET) mechanism contributes to an increase in quantum efficiency (EQE).

4. A spin-sensitive diagnostic method (electroluminescence under paramagnetic resonance conditions) has been proposed for assessing the intramolecular and intermolecular long-lived fluorescence of the emitter and multichannel emission based on it. This method allows for evaluating the effect of the reverse intersystem crossing (RISC) process from the triplet state of a molecule or molecular system to the singlet state and, in turn, its impact on the efficiency of organic light-emitting diodes.

5. A new technological method for manufacturing light-emitting devices based on quantum inorganic nanostructures has been developed, enabling improvements in the color characteristics and stability of devices under high operating voltages. For the first time, a "dry sputtering" method for barium zirconate nanopowder and an energy transfer model between organic and inorganic components have been applied, significantly enhancing energy transfer efficiency and improving the spectral properties of the devices.

6. The possibility of amplifying narrow-directed (laser) emission of a fluorescent material (triphenylvinylphenyl and dihydroindolocarbazole derivatives) in a non-resonator liquid-crystal photonic structure has been demonstrated.

7. It has been shown that dual-channel emission in a hybrid heterostructure based on CdTe/CdS quantum dots (core-shell), which combines two emitter light-emission mechanisms within the structure, facilitates energy transfer between quantum dots and organic molecules. This ensures structural stability, reduces energy losses, and maintains balance between energy states during charge carrier recombination.

8. It has been demonstrated that various types of organic light-emitting heterostructures (COLED, IBOLED, QLED) can be created based on new planar compounds derived from carbazole-containing tetrafluorovinylphenyl derivatives.

Practical value of the obtained results.

1. The design and technological impact of the "guest-host" system, based on newly synthesized ambipolar carbazole-containing cyanotriphenylbenzenes, on enhancing the external quantum efficiency of deep-blue organic electroluminescent devices has been investigated and demonstrated. The achieved efficiency in the range of 10.9% to 14.1% confirms the effectiveness of the design and the applicability of these materials in the RGB color model for modern display technologies.

2. A technological approach has been proposed and implemented that combines fluorescent, long-lived fluorescent, and exciplex emission within a single heterostructure. This enables multichannel emission with tunable characteristics of "warm" white and white light emission, opening new possibilities for the development of efficient light-emitting devices with a wide range of applications.

3. A technological method has been developed for creating a DFB laser based on organic compounds—indolocarbazole derivatives—and a cholesteric-nematic liquid crystal mixture, with optical pumping at a wavelength of 352 nm. The proposed

technological approach for developing DFB lasers using organic compounds and liquid crystal mixtures opens new opportunities for designing lasers with tunable emission parameters based on an entire series of indolocarbazole derivatives. It also allows for the adaptation of spectral characteristics and laser efficiency to meet specific predefined requirements.

4. The technological implementation of electroluminescence of CdTe/CdS and CdSeS/ZnS quantum dots in hybrid heterostructures has been demonstrated, achieving high brightness exceeding 10,000 cd/m². The integration of different types of quantum dots into an organic light-emitting heterostructure, following the described design and technological approaches, enabled the development of devices with high color purity (FWHM = 30 nm) and significant efficiency (EQE up to 4.5%).

5. A technological method of "dry spray process" in vacuum for barium zirconate nanopowder, implemented in the architecture of a hybrid light-emitting structure (ITO/TCTA/BaZrO₃/Bphen/Ca/Al), has been developed. This method enabled the electroluminescence of high-temperature barium zirconate nanopowder. The developed approach facilitates the integration of high-temperature materials (perovskite-zirconates) into hybrid electronic structures using thermal vacuum deposition.

6. The multifunctional use of new planar compounds derived from carbazolecontaining tetrafluorovinylphenyl simplifies the technological processes of manufacturing RGB display structures.

The results of the thesis have been implemented in scientific research and the educational process at Lviv Polytechnic National University, specifically at the Department of Electronic Engineering. Moreover, the developed approaches, methods, and tools — in particular, technological approaches — have demonstrated the effectiveness of using organic and hybrid light-emitting structures to improve the energy efficiency and noise immunity of optical sensors employed at the "Microdevice 07" enterprise.

These implementations are confirmed by the relevant official documents.

In the first chapter, **"The Current State of Development of Organic and Hybrid Light-Emitting Structures"**, a comprehensive review of the literature was conducted. Based on the analysis, the main properties of organic donor–acceptor semiconductor compounds and the heterostructures based on them were identified, as well as approaches to improving their efficiency and color characteristics.

The advantages and disadvantages of existing design and technological methods for constructing light-emitting heterostructures in terms of their practical application were outlined. It was noted that the structure and properties of organic semiconductor films significantly depend on the technological conditions of their fabrication.

The research problem was formulated, and the main objectives of the dissertation were defined — namely, the development of organic and hybrid heterostructures for high-efficiency light-emitting devices based on donor–acceptor organic compounds, quantum dots, and ZnO nanoparticles.

In the second chapter, "Investigation of Delayed Fluorescence Mechanisms (TADF and TTA) in Ambipolar Compounds for Their Application as Emitters in High-Efficiency Organic Light-Emitting Structures", the performance of organic light-emitting diodes (OLEDs) operating based on thermally activated delayed fluorescence (TADF) and triplet–triplet annihilation (TTA) mechanisms was investigated.

Newly synthesized organic compounds capable of harvesting triplet-state energy for radiative recombination were studied. The realization of both TADF and TTA mechanisms in light-emitting heterostructures was demonstrated. The design approach ensured high external quantum efficiency (EQE) of up to 14% due to efficient charge transport and effective utilization of excitation energy.

Additionally, the study explored other newly synthesized materials that can enhance the efficiency of heterostructures through delayed fluorescence mechanisms. This enabled the development of efficient blue-emitting OLED devices characterized by low power consumption.

In the third chapter, "Development of a Design and Technological Method for the Implementation of Intermolecular Donor–Acceptor Complexes to Achieve **Delayed Fluorescence in Full-Color Light-Emitting Structures**", the properties of novel materials for the fabrication of efficient organic light-emitting devices were investigated.

The technological feasibility of achieving intermolecular delayed fluorescence using donor and acceptor components was demonstrated.

Approaches for the formation of heterostructures with multichannel emission were proposed, and new methods were developed for integrating emissions of different origins within a single heterostructure to enhance both the efficiency and color parameters of the structure.

The results confirmed the possibility of efficient energy transfer within such systems, contributing to improved optical, energy-related, and operational characteristics of the devices.

In the fourth chapter, **"Investigation of Electroluminescence in Full-Color OLEDs with Multichannel TADF Emission under Conditions of Paramagnetic Resonance**", organic light-emitting diodes (OLEDs) based on the thermally activated delayed fluorescence (TADF) mechanism were studied, with particular focus on both intra- and intermolecular TADF processes.

The design and technological implementation of a newly synthesized compound was demonstrated, which exhibits intramolecular delayed fluorescence and also forms exciplex states when combined with a donor material.

By studying the electroluminescence of the light-emitting heterostructure under conditions of paramagnetic resonance, spin-dependent processes of triplet-to-singlet transitions were analyzed. This investigation provided deeper insight into light emission processes in TADF materials, which enabled optimization of OLED design in terms of efficiency, stability, and emission quality.

A structural approach was proposed that combines TADF and exciplex emission based on a single newly synthesized compound in various ratios. This approach allowed the development of warm white OLEDs with brightness exceeding 40,000 cd/m^2 and an external quantum efficiency (EQE) of nearly 19%.

In the fifth chapter, "Development of Technological Approaches for Implementing Energy Transfer Channels from Organic Components to Inorganic Guest Components in Light-Emitting Composite Heterostructures", the use of inorganic quantum dots in organic and hybrid heterostructures is presented.

Multichannel electroluminescence from quantum dots within organic heterostructures was achieved, providing a broad emission spectrum due to combined emission from different excitation levels of core/shell-type quantum dots.

The incorporation of quantum dots as the emissive layer in organic heterostructures enabled stable performance and consistent external quantum efficiency (EQE) across the entire range of current densities.

In the sixth chapter, "Multifunctional Application of Newly Synthesized 2D Compounds for the Development of Various Types of Organic Light-Emitting Heterostructures", it is demonstrated how the design of heterostructures and technological methods for utilizing a single compound enable the fabrication of both conventional and inverted light-emitting heterostructures with diverse color characteristics, efficiencies, and practical applications — all based on the same compound.

The newly synthesized compound was shown to function as a blue emitter, as an acceptor in exciplex-based emissive layers, and as a host matrix in quantum dot-based organic light-emitting diodes (OLEDs).

The mechanoelectroluminescent properties of the synthesized compound were also studied, highlighting its potential as an emitter in multifunctional organic heterostructures that can be integrated into flexible electronic devices.

In the seventh chapter, **"Technological Features of Constructing RGB Systems Based on Fluorescent and Phosphorescent Emitters"**, the technological aspects of developing RGB systems using fluorescent and phosphorescent emitters for organic light-emitting diodes (OLEDs) are examined.

Various methods for integrating newly synthesized emitters were technologically implemented to achieve stable color reproduction that meets the color parameters of RGB systems, along with high quantum efficiency for each type of OLED. **Keywords:** organic light-emitting structure, hybrid heterostructure, donoracceptor compounds, exciplex, ZnO nanoparticles, WOLED (white organic lightemitting diode), thermally activated delayed fluorescence (TADF)

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus ma/або Web of Science, віднесених до першого і другого квартилів (Q1 i Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports:

1. Stanitska, M., Pokhodylo, N., Lytvyn, R., Urbonas, E., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Ivaniuk, K., Kinzhybalo, V., Stakhira, P., Keruckiene, R., Obushak, M., & Grazulevicius, J. V. (2024). Effects of electron-withdrawing strengths of the substituents on the properties of 4-(carbazolyl-R-benzoyl)-5-CF₃-1H-1,2,3-triazole derivatives as blue emitters for doping-free electroluminescence devices. ACS Omega, 9(12), 14613–14626. <u>https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01077</u> (**Scopus, Q2**)

2. Danyliv, I., Ivaniuk, K., Danyliv, Y., Helzhynskyy, I., Andruleviciene, V., Volyniuk, D., Stakhira, P., Baryshnikov, G., & Grazulevicius, J. V. (2023). Derivatives of 2-pyridone exhibiting hot-exciton TADF for sky-blue and white OLEDs. ACS Applied Electronic Materials, 5(8), 4174–4186. https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00443(**Scopus, Q1**)

3. Danyliv, Y., Ivaniuk, K., Danyliv, I., Bezvikonnyi, O., Volyniuk, D., Sych, G., Lazauskas, A., Skhirtladze, L., Ågren, H., Stakhira, P., Karaush-Karmazin, N., Ali, A., Baryshnikov, G., & Grazulevicius, J. V. (2023). Carbazole-σ-sulfobenzimide derivative exhibiting mechanochromic thermally activated delayed fluorescence as emitter for flexible OLEDs: Theoretical and experimental insights. Dyes and Pigments, 208, 110841. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110841</u>(**Scopus, Q1**)

4. Jatautiene, E., Simokaitiene, J., Sych, G., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Fitio, V., Petrovska, H., Savaryn, V., Nastishin, Y., & Grazulevicius, J. V. (2021). Adjustment of electronic and emissive properties of indolo-carbazoles for non-doped OLEDs and cholesteric liquid crystal lasers. Applied Materials Today, 24, 101121. <u>https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101121</u>(**Scopus, Q1**) Bunzmann, N., Krugmann, B., Weissenseel, S., Kudriashova, L., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Cherpak, V., Chapran, M., Grybauskaite-Kaminskiene, G., Grazulevicius, J. V., Dyakonov, V., & Sperlich, A. (2021). Spin- and voltage-dependent emission from intra- and intermolecular TADF OLEDs. Advanced Electronic Materials, 7(3), 2000702. <u>https://doi.org/10.1002/aelm.202000702</u>(Scopus, Q1)

 Bucinskas, A., Ivaniuk, K., Baryshnikov, G., Bezvikonnyi, O., Stakhira, P., Volyniuk, D., Minaev, B., Ågren, H., Zhydachevskyy, Y., & Grazulevicius, J. V. (2020). Can attachment of tert-butyl substituents to methoxycarbazole moiety induce efficient TADF in diphenylsulfone-based blue OLED emitters? Organic Electronics, 86, 105894. <u>https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105894</u>(Scopus, Q1)

7. Ivaniuk, K., Pidluzhna, A., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Kovtun, Y. P., Hotra, Z., Minaev, B. F., & Ågren, H. (2020). BODIPY-core 1,7-diphenyl-substituted derivatives for photovoltaics and OLED applications. Dyes and Pigments, 175, 108123. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108123</u>(Scopus, Q1)

8. Ledwon, P., Motyka, R., Ivaniuk, K., Pidluzhna, A., Martyniuk, N., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Minaev, B. F., & Ågren, H. (2020). The effect of molecular structure on the properties of quinoxaline-based molecules for OLED applications. Dyes and Pigments, 173, 108008. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108008(**Scopus, Q1**)

9. Pidluzhna, A., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Hotra, Z., Chapran, M., Ulanski, J., Tynkevych, O., Khalavka, Y., Baryshnikov, G., Minaev, B., & Ågren, H. (2019). Multi-channel electroluminescence of CdTe/CdS core-shell quantum dots implemented into a QLED device. Dyes and Pigments, 162, 647–653. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.074(Scopus, Q1)

10. Keruckienė, R., Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Masimukku, N., Ivaniuk, K., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2018). Benzo[b]carbazole and indole derivatives as emitters for non-doped deep-blue organic light-emitting diodes. Dyes and Pigments, 154, 145–154. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.049G</u>(Scopus, Q1)

11. Grybauskaite-Kaminskiene, G., Ivaniuk, K., Bagdziunas, G., Turyk, P., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Cherpak, V., Minaev, B., Hotra, Z., Ågren, H., & Grazulevicius, J. V. (2018). Contribution of TADF and exciplex emission for efficient "warm-white" OLEDs. Journal of Materials Chemistry C, 6(6), 1543–1550. https://doi.org/10.1039/C7TC05392D(Scopus, Q1)

12. Kukhta, N., Matulaitis, T., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., Turyk, P., Stakhira, P., Grazulevicius, J. V., & Monkman, A. (2017). Deep-blue high-efficiency TTA OLED using para- and meta-conjugated cyanotriphenylbenzene and carbazole derivatives as emitter and host. The Journal of Physical Chemistry Letters, 8(24), 6199–6205. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b02867 (Scopus, Q1)

13. Ivaniuk, K., Cherpak, V., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Minaev, B., Hotra, Z., Turyk, P., Zhydachevskii, Y., Volyniuk, D., Aksimentyeva, O., Penyukh, B., Lazauskas, A., Tamulevičius, S., Grazulevicius, J. V., & Ågren, H. (2017). BaZrO₃ perovskite nanoparticles as emissive material for organic/inorganic hybrid lightemitting diodes. Dyes and Pigments, 145, 399–403. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.020</u>(**Scopus, Q1**)

14. Skuodis, E., Tomkeviciene, A., Reghu, R., Peciulyte, L., Ivaniuk, K., Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Bagdziunas, G., Gudeika, D., & Grazulevicius, J. V. (2017). OLEDs based on the emission of interface and bulk exciplexes formed by cyano-substituted carbazole derivative. Dyes and Pigments, 139, 795–807. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.016 (**Scopus, Q1**)

15. Bagdziunas, G., Surka, M., & Ivaniuk, K. (2017). High triplet energy exciton blocking materials based on triphenylamine core for organic light-emitting diodes.
Organic Electronics, 41, 122–129. <u>https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.002</u> (Scopus, Q1)

16. Cekaviciute, M., Simokaitiene, J., Sych, G., Grazulevicius, J. V., Jankauskas, V., Volyniuk, D., Stakhira, P., Cherpak, V., & Ivaniuk, K. (2016). Diphenylethenyland methylphenylethenyl-substituted triphenylamines as effective hole transporting and emitting materials. Dyes and Pigments, 134, 593–600. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.007 (**Scopus, Q1**)

17. Bagdziunas, G., Grybauskaite, G., Kostiv, N., Ivaniuk, K., Volyniuk, D., & Lazauskas, A. (2016). Green and red phosphorescent organic light-emitting diodes with ambipolar hosts based on phenothiazine and carbazole moieties: Photoelectrical

properties, morphology and efficiency. RSC Advances, 6(66), 61544–61554. https://doi.org/10.1039/C6RA12692H (**Scopus, Q2**)

Baryshnikov, G., Gawrys, P., Ivaniuk, K., Witulski, B., Whitby, R., Al-Muhammad, A., Minaev, B., Cherpak, V., Stakhira, P., Volyniuk, D., Wiosna-Salyga, G., Luszczynska, B., Lazauskas, A., Tamulevicius, S., & Grazulevicius, J. V. (2016). Nine-ring angular fused bis-carbazoloanthracene displaying a solid-state based excimer emission suitable for OLED application. Journal of Materials Chemistry C, 4(24), 5795–5805. <u>https://doi.org/10.1039/C6TC01469K(Scopus, Q1)</u>

Статті у фахових наукових виданнях України:

Ivaniuk, K., & Lesko, P. (2024). Multifunctional application of planar 2D molecule for light-emitting heterostructures. Technology Audit & Production Reserves, 3(77), 6–10. <u>https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.306820</u> (Категорія Б)

20. Ivaniuk, K., Kutsiy, S., Shchetinin, M., Bulavinets, T., & Yaremchuk, I. (2024). Application of carbazole derivatives as a multifunctional material for organic lightemitting devices. Technology Audit & Production Reserves, 2, 31–36. <u>https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.302968</u> (Категорія Б)

Патенти:

21. Патент на корисну модель МПК G12B 3/00. Герметичне перекриття вакуумних об'ємів: пат. 91488 Україна. Патентовласник: Національний університет «Львівська політехніка». Авт.: Готра З.Ю., Іванюк Х.Б., Черпак В.В., Стахіра П.Й., Гельжинський І.І. № и 2014 00034; заявл.: 08.01.2014 ; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 13. 2 с.

22. Патент на корисну модель МПК H01L 27/28. Спосіб виготовлення органічного світлодіода: пат. 104276 Україна. Патентовласник: Національний університет «Львівська політехніка». Авт.: Стахіра П.Й., Черпак В.В., Готра З.Ю., Іванюк Х.Б., Чапран М.М., Гельжинський І.І. № u201505804; заявл. 12.06.2015; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2. 2 с.

23. Патент на корисну модель Портативний пристрій для визначення вольтамперних характеристик та яскравісних характеристик органічних світлодіодів / Х.Б. Іванюк, П.Й. Стахіра, М.С. Івах, О.С. Дом'янич; заявн. Національний університет «Львівська політехніка»; – u202004580; заявл. 20.07.2020. *Монографії:*

24. Баришніков Г.В. Елементи та пристрої органічної електроніки: колективна монографія /Г.В. Баришніков, І.І. Гельжинський, З.Ю. Готра, Х.Б. Іванюк, Б.П. Мінаєв, П.Й. Стахіра. – Львів: «Простір – М», 2020. – 224 с.

25. Баришніков Г.В. Органічні світловипромінювальні структури: колективна монографія / Г.В. Баришніков, І.І. Гельжинський, З.Ю. Готра, Х.Б. Іванюк, Б.П. Мінаєв, П.Й. Стахіра. – Львів: Видавництво «Львівської політехніки», 2020. – 236 с.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

26. Chapran, M., Ivaniuk, K., Cherpak, V., Stakhira, P., Wiosna-Salyga, G., Luszczynska, B., & Ulanski, J. (2016, May 23–27). *The tandem white organic light-emitting diode (WOLED) based on blue and orange exciplex emissions* [Conference abstract]. 10th Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-10), Ternopil, Ukraine, p. 40.

27. Lytvyn, R., Bagdziunas, G., Ivaniuk, K., Daitukaityte, D., Danyliv, Y., Hladka, I., Volyniuk, D., Kostiv, N., & Grazulevicius, J. V. (2016, May 23–27). *3-carbazolyl-4-phenylquinolin(on)es as new potential emitters for blue organic light emitting diodes* [Conference abstract]. 10th Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-10), Ternopil, Ukraine, p. 120.

28. Volyniuk, D., Grybauskate-Kaminskiene, G., Bagdziunas, G., Ivaniuk, K., Cherpak, V. V., Stakhira, P. Y., & Grazulevicius, J. V. (2016, September 21–24). *3,3'bicarbazole derivative and its mixtures with donor and acceptor molecules for TADF OLEDs* [Conference abstract]. Baltic Polymer Symposium, Klaipeda, Lithuania, p. 16. 29. Grybauskate-Kaminskiene, G., Bagdziunas, G., Ivaniuk, K., Cherpak, V. V., Stakhira, P. Y., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. V. (2016, September 21–24). New *efficient 3,3'-bicarbazole derivatives for light-emitting devices: Photophysical, photoelectrical and electroluminescent properties* [Conference abstract]. Baltic Polymer Symposium, Klaipeda, Lithuania, p. 90. 30. Deksnys, T., Simokaitiene, J., Keruckas, J., Volyniuk, D., Cherpak, V., Stakhira, P., Ivaniuk, K., Helzhynskyy, I., Baryshnikov, G. V., Minaev, B. F., & Grazulevicius, J. V. (2016, September 21–24). (*Dimethoxydiphenylamino*)-9-(1-naphthyl)carbazole as bipolar emitter for electroluminescent devices [Conference abstract]. Baltic Polymer Symposium, Klaipeda, Lithuania, p. 94.

31. Ivaniuk, K., Dupliak, I. Y., Helzhynskyy, I., Stakhira, P. Y., Xaofen, T., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. (2018, September 25–26). *High-efficiency WOLED based on double exciplex emission* [Conference abstract]. International Scientific Conference "Molecular Engineering and Computational Modelling for Nano- and Biotechnology", dedicated to the 75th anniversary of Professor Boris Minaev, Cherkasy, Ukraine, pp. 52–53.

32. Pidluzhna, A. Y., Ivaniuk, K., Chapran, M., Tynkevych, O., Khalavka, Y., & Stakhira, P. (2018, September 25–26). *Electroluminescent properties of heterostructures based on CdTe/CdS quantum dots* [Conference abstract]. International Scientific Conference "Molecular Engineering and Computational Modelling for Nano- and Biotechnology", Cherkasy, Ukraine, pp. 103–104.

33. Boyko, O., Holyaka, R., Hotra, Z., Fechan, A., Ivaniuk, K., Chaban, O., Zyska, T., & Shedreyeva, I. (2018). *Functionally integrated sensors of thermal quantities based* on optocoupler. In Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2018 (Vol. 10808, pp. 1080812-1–1080812-6). SPIE. https://doi.org/10.1117/12.2501550

34. Grazulevicius, J., Grybauskaite-Kaminskiene, G., Matulaitis, T., Kukhta, N., Pashazadeh, R., Skuodis, E., Tomkeviciene, A., Volyniuk, D., Pander, P., Dias, F., Ivaniuk, K., & Stakhira, P. (2018, May 21–25). *Donor-acceptor molecular materials as emitters and hosts for efficient organic light-emitting diodes* [Conference abstract]. 11th International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic

35. Ivaniuk, K., Turyk, P., Dupliak, I. Y., Helzhynskyy, I., Stakhira, P., Tan, X., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. (2018, May 21–25). *High-efficiency WOLED based* on double emission layers [Conference abstract]. 11th International Conference

Materials", Ivano-Frankivsk, Ukraine, p. 9.

"Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials", Ivano-Frankivsk, Ukraine, p. 208.

36. Ivaniuk, Kh., Kutsiy, S., Helzhynskyy, I., Fechan, A., Stakhira, P., & Hotra, Z. (2019). *Deep Blue Fluorescence Organic Light-emitting Diode*. Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах: матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції, 3–5 жовтня 2019 р., Чернівці, Україна, 37.

37. Ivaniuk, Kh., Kutsiy, S., Helzhynskyy, I., Kuchniy, G., Stakhira, P., & Hotra, Z. (2019). *New Interface Engineering Method is Demonstrated for the Preparation of An Efficient White Organic Light-emitting Diode (WOLED)*. Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах: матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції, 3–5 жовтня 2019 р., Чернівці, Україна, 38.

38. Pokhodylo, N., Lytvyn, R., Stanicka, M., Tupychak, M., Pitkovych, Kr., Bezvikonnyi, O., Urbonas, E., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Ivaniuk, K., Kinzhybalo, V., Stakhira, P., Grazulevicius, J.V., & Obushak, M. (2019). *Design, synthesis and studies of carbazole and triazole based materials for OLED applications*. XXV Українська конференція з органічної та біоорганічної хімії: матеріали (Луцьк, 16–20 вересня 2019 р.), 11.

39. Volyniuk, D., Mahmoudi, M., Sych, G., Guzauskas, M., Tan, X., Kutsiy, S., Ivaniuk, K., Helzhynskyy, I., Stakhira, P., & Grazulevicius, J.V. (2020). *Exploiting Exciplex-Based Emitters in Structure of White Light Emitting Diodes*. Baltic Polymer Symposium 2020 (Zoom).

40. Ivaniuk, Hr., Kutsiy, S., Helzhynskyy, I., Tan, X., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. (2020). *Blue and yellow light electroluminescence in a multilayer WOLED using Ir complexes*. Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020): Abstract Book International Research and Practice Conference, 26–29 August 2020, Lviv, Ukraine, 105.

41. Volyniuk, D., Tan, X., Simokaitiene, J., Bucinskas, A., Matulaitis, T., Jatautiene, E., Ivaniuk, Kh., Helzhynskyy, I., Stakhira, P., & Grazulevicius, J.V. (2019).

Development of new multicolor-exciplex emitters utilizing diphenylsulfone/ditolylsulfone and phenothiazine/phenoxathiine/xanthene moieties for white electroluminescent devices. Sustainable Industrial Processing Summit, 11, 143-144.

42. Ivaniuk Kh., Stakhira P., Helzhynskyy I., Kutsiy S., Hotra Z., Deksnys T., Volyniuk D., Grazulevicius J. V., Gorbulic V. (2020). *Contribution of fluorescence and exciplex emission into efficient white OLED*. Proceedings - 15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering, TCSET 2020, TCSET 2020 Lviv-Slavske, 25–29 February 2020, 821-824.

43. Dupliak, I., Liang, Y., Yan, G., Li, F., & Ivaniuk, Khrystyna. (2020). *Picosecond laser processing of stainless steel for superhydrophobic surface fabricating*. Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials: Abstracts of the XII International Conference, 1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, 199.

44. Grazulevicius, J., Kukhta, N., Pashazadeh, R., Skuodis, E., Tomkeviciene, A., Keruckiene, R., Simokaitiene, J., Cekaviciute, M., Tan, X., Ivaniuk, Khrystyna, Stakhira, Pavlo, Volyniuk, Dmytro. (2020). *Organic bipolar emitters for OLEDs and oxygen sensor*. Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials: Abstracts of the XII International Conference, 1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, 206.

45. Horbenko, Y., Glazunova, V., Ivaniuk, K., Matkivska, G., Starykov, H., Aksimentyeva, O., & Vistak, M. (2020). *Structure, optical and sensory properties of poly-3,4-ethylenedioxythiophene films doped with graphene oxide*. Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials: Abstracts of the XII International Conference, 1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, 320.

46. Ivaniuk H., Aksimentyeva O., Starykov H. Horbenko Yu. (2020). *Electrochromic properties of electrodeposited PEDOT/GO films on flexible substrates*. Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020): Abstract Book International Research and Practice Conference, 26–29 August 2020, Lviv, Ukraine, 110.

47. Tupychak, M., Pitkovych, K., Bezvikonnyi, O., Urbonas, E., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Ivaniuk, K., Tomkeviciene, A., Grazulevicius, J.V., Obushak, M.,

Pokhodylo, N., Lytvyn, R., Stanicka, M., Kinzhybalo, V., & Stakhira, P. (2020). *New carbazole-p-bridge-triazole compounds for OLED applications*. Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials: Abstracts of the XII International Conference, 1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, 256.

48. Dupliak, I., Bucinskas, A., Ivaniuk, Kh.B., Petrovskaya, G.A., Stakhira, P.Y., Grazulevicius, J.V., Volyniuk, D., & Fitio, V.M. (2020). *Green photoluminescence of N-annelated perylenes in a distributed feedback cavity*. Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials: Abstracts of the XII International Conference, 1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, 321.

49. Ivaniuk, K., Stakhira, P., Yaremchuk, I., Kutsiy, S., Melnykov, S., Bulavinets, T., Volyniuk, D., Klymenko, I., Such, G., Karaush-Karmazin, N., & Ali, A. (2023). (*Tetrafluorovinylphenyl*) carbazole as a multifunctional material for OLED applications. Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2023): Abstract Book of International Research and Practice Conference, 16–19 August 2023, Bukovel, Ukraine, 501.

50. Butkute, B.R., Cekaviciute, M., Simokaitiene, J., Volyniuk, B.D., Ivaniuk, K., & Grazulevicius, J.V. (2023). *Synthesis and properties of phenylethenyl-based derivatives for OLEDs*. Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of 25th International Conference-School, 21–25 August 2023, Palanga, Lithuania, 93.

51. Stanitska, M., Pokhodylo, N., Lytvyn, R., Urbonas, E., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Kerutskiene, R., Obushak, M., & Grazulevicius, J.V. (2023). *A very simple host-free organic light-emitting diode with blue emitting layer of the derivative of 1H-1,2,3-triazole reaching external quantum efficiency of 4.6%*. Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of 25th International Conference-School, 21–25 August 2023, Palanga, Lithuania, 85.

52. Iluin, O.V., Smachylo, Y., Mysiuk, Y., Hladun, M., Ivaniuk, K., Bulavinets, T., Fitio, V., & Yaremchuk, I. (2024). *Silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy application*. Nanotechnology and Nanomaterials, NANO-2024: Abstract Book of International Research and Practice Conference, 21–24 August 2024, Uzhhorod, 537.

3MICT

ВСТУП	31
РОЗДІЛ 1. Сучасний стан розвитку органічних та гібридних	41
світловипромінювальних структур	
1.1. Теорія і принципи молекулярної люмінісценції та її застосування	41
в органічних світловипромінювальних структурах	
1.2. Базові структури та принцип роботи органічних	49
світловипромінювальних структур (OLED)	
Висновки до розділу 1	54
РОЗДІЛ 2. Дослідження механізмів затриманої флуоресценції	55
(TADF та TTA) в амбіполярних сполуках з метою їх застосування	
як емітерів у високоефективних органічних	
світловипромінювальних структурах	
2.1. Розроблення високоефективних OLED глибокого синього кольору	56
на основі донорно-акцепторних сполук із триплет-триплетною	
анігіляцією.	
2.2. Розроблення високоефективних TADF-OLED синього кольору	61
свічення.	
Висновки до розділу 2	66
РОЗДІЛ З. Розроблення конструкторсько-технологічного методу	68
реалізації міжмолекулярних донорно-акцепторних комплексів з	
метою отримання затриманої флуоресценції для повноколірних	
світловипромінювальних структур	
3.1. Розроблення повноколірної світловипромінювальної	68
гетероструктури на основі об'ємних та пошарових ексиплексів.	
3.2. Розроблення повноколірної світловипромінювальної	78
гетероструктури на основі багатоканальної емісії.	

3.3. Розроблення високоефективного повноколірного OLED 85 ексиплексного типу на основі новосинтезованої сполуки.

	26	
Висновки до розділу 3	88	
РОЗДІЛ 4. Дослідження електролюмінесценції повноколірного	90	
OLED з багатоканальною TADF емісією в умовах парамагнітного		
резонансу		
4.1. Дослідження електролюмінесценції внутрішньо- та	90	
міжмолекулярних TADF-OLED в умовах парамагнітного резонансу		
4.2. Технологічно-конструктивне поєднання TADF- і ексиплексного	99	
випромінювання для створення ефективних «тепло-білих» OLED		
Висновки до розділу 4	107	
РОЗДІЛ 5. Розроблення технологічних підходів реалізації каналів	109	
перенесення енергії від органічної компоненти до неорганічної		
гостьової компоненти в світловипромінювальних композитних		
гетероструктурах		
5.1. Наночастинки перовскіту BaZrO3 як емісійний матеріал для	109	
органічних/неорганічних гібридних світлодіодів.		
5.2. Багатоканальна електролюмінесценція квантових точок ядро-	118	
оболонка CdTe/CdS, реалізована в пристрої QLED		
Висновки до розділу 5	127	
РОЗДІЛ 6. Багатофункціональне застосування новосинтезованих	129	
2d-сполук для розроблення різних типів органічних		
світловипромінювальних гетероструктур		
6.1. Розроблення механохромних електролюмінесцентних	129	
світловпромінювальних гетероструктур на гнучких підкладках.		
6.2. Застосування похідних карбазолу як багатофункціонального	133	
матеріалу для органічних світловипромінювальних приладів		
6.3. Багатофункціональне застосування планарної 2D молекули для	143	
світловипромінювальних гетероструктур		
6.4. Використання карбазолопохідних сполук для нелегованих OLED	149	
та холестеричних рідкокристалічних лазерів.		
Висновки до розділу 6		

РОЗДІЛ 7. Технологічні особливості побудови RGB-систем на	158
основі флуоресцентних та фосфоресцентних емітерів	
7.1. Бензо[бі]карбазол та похідні індолу як емітери для нелегованих	158
синіх органічних світлодіодів RGB системи	
7.2. Дифенілетеніл- та метилфенілетеніл-заміщені трифеніламіни як	163
ефективні емітери зеленого кольору свічення RGB-системи	
7.3. Розроблення світловипромінювальних гетероструктур червоного	169
кольору RGB-системи.	
Висновки до розділу 7	178
ВИСНОВКИ	179
Список використаної літератури	181
ДОДАТКИ	197
Додаток А: Список опублікованих праць за темою дисертації	198
Додаток Б :Список опублікованих праць в періодичних виданнях,	211
проіндексованих у базах даних scopus та/або web of science, віднесених	
до першого і другого квартилів (Q1 і Q2) відповідно до класифікації	
SCImago Journal and Country Rank abo Journal Citation Reports	
Додаток В: Сукупність статей у наукових періодичних виданнях,	221
проіндексованих у базах даних scopus та/або web of science, яка містить	
нові науково обґрунтовані результати, винесені на здобуття наукового	
ступеня доктора наук у вигляді наукової доповіді	
	181

Додаток Г: Акти про впровадження та використання результатів 484 дисертації

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

Δ	зміщення рівня вакууму внаслідок існування
	інтерфейсних диполів
A _e	спорідненість до електрона
Alq3	8-ксихинолінат алюмінію
BCP	2,9-диметил-4,7-дифеніл-1,10-фенантролін
CBP	4,4'-біс(N-карбазолил)-1,1'-біфеніл
CDBP	4,4-біс (9-карбазол) -2,2'-диметилдифеніл
CRI	індекс передачі кольору
D-A	донор-акцептор
DI	делокалізація електронної густини
DFT	теорія функціоналу густини
DL	двошарова структура
EL	електролюмінісценція
Em	емісійний шар
EBL	електронно - блокуючий шар
EML	світловипромінювальний шар
ETL	електронно-транспортний шар
ELDMR	електролюмінесценція в умовах парамагнітного резонансу
E _{vac}	рівень вакууму
F-TBB	1,3,5-трис-(4-фторбіфеніл-4'-іл) бензол
FF	фактор заповнення
HBL	дірково-блокуючий шар
НОМО	найвища зайнята молекулярна орбіталь
HTL	дірково-транспортний шар
IP	потенціал іонізації
IR	первинна рекомбінація носіїв
IPS	інверсна фотоелектронна спектроскопія
Ir(ppy)3	трис[2-фенилпирідінато-С ² ,N]ірідій(III)

ITO	оксид індію та олова
LUMO	найнижча вакантна молекулярна орбіталь
MCP	3,5-біс (9-карбазол) бензолу
MLCT	стани переносу заряду метал-ліганд
m-MTDATA	4,4',4"-трис[фенил(т-толил)-аміно]-трифеніламін
NPD	N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamii
OLED	органічний світловипромінювальний діод
PBD	(2-(4-бифенил)-5-(4-t-бутилфеніл)-1,3,4-оксодіазол))
PCMB	[6,6]-фенил C ₆₁ масляної кислоти метиловий ефір
PCBM	циклопропанові похідна С ₆₀
PcVO	фталоціаніну ванадилу
PF	модель Пула - Френкеля
PEDOT:PSS	полі (3,4-етилендиокситіофен) легований полі
	(стиролсульфонатом)
PEN	поліетиленнафталат
PET	поліетилентетрафталат
PhOLED	фосфоресцентний органічний світловипромінювальний діс
PL	фотолюмінісценція
PMMA	поліметилметакрилат
SCLC	обмежена область просторового заряду
SL	одношарова структура
SOC	спін-орбітальна взаємодія
S-T	синглет-триплетні збудження
TAPC	ди-[4-(n,n дитолил-аміно)-фенил]циклохексан
TAZ	1,2,4 - триазол
TCz1	3,6-ди(9-карбазолил)-9-(2-етилгексил)карбазол
TDDFT	нестаціонарний варіант теорії функціоналу густини,
	залежний від часу
THCA	три(9гексилкарбазол-3-ил)амін
TOF	часопролітний метод фотогенерованих носіїв заряду

TPD	N, N-бис(3-метилфенил)-[1, 1'-дифенил]-4, 4'-диамин
TPBI	1,3,5 – трис(N – фенілбензимідізол - 2)бензол
TTA	триплет-триплетна анігіляція
VR	об'ємна рекомбінація
WOLED	білий органічний світловипромінювальний діод
XPS	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
ACM	атомно-силова мікроскопія
AO	атомна орбіталь
ЕД	енергія делокалізація
EP	енергія резонансу
EC	енергія стабілізації
IC	імпедансна спектроскопія
P33	розподілений зворотній зв'язок
П3	перенесення заряду
CEM	скануюча електронна мікроскопія
CT	стан з перенесенням заряду
TBH	термовакуумне напилення
$\Phi_{\rm h}$	висота енергетичного бар'єра для дірок
$\Phi_{\rm m}$	робота виходу електронів з металу
$\Phi_{\rm e}$	висота енергетичного бар'єра для електронів

[*] – посилання на перелік наукових праць, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації.

ВСТУП

Актуальність теми. Дисертація спрямована на розроблення технологічних засад формування мультифункціональних світловипромінювальних структур з застосуванням сучасних методів досліджень кінетичних та фотоелектричних властивостей органічних та композитних сполук, а також нанорозмірних гетероструктур на їх основі. Особлива увага приділена комплексному підходу дослідження новосинтезованих сполук та механізмів емісії сполук та гетероструктур на їх основі, так і конструкторсько-технологічним підходам реалізації одно- та багатоканальної емісії як органічних, так і гібридних світловипромінювальних гетероструктур.

Органічні світловипромінювальні гетероструктури (OCBC) привертають увагу завдяки своїм унікальним властивостям, такими як гнучкість, низьке енергоспоживання та можливість друку, але вони стикаються з низкою проблем, що обмежують їх застосування. Основними викликами є висока вартість матеріалів, зокрема металоорганічних комплексів рідкоземельних металів, низька ефективність інжекції носіїв заряду, обмежена стабільність і довговічність органічних матеріалів, а також складність виготовлення та масштабування виробництва. Для подолання цих проблем необхідні подальші дослідження в напрямку вдосконалення матеріалів, технологій виготовлення та комерціалізацію органічних світловипромінювальних пристроїв.

В дисертації вирішуються прикладні завдання модифікації конструкції та технології OLED, QLED, IBOLED, POLED структури для отримання високоефективних гетероструктур RGB колірної моделі та білого кольору свічення (від холодного білого до теплого білого кольору) згідно стандарту СІЕ 1931. Крім того, продемонстровані технологічні рішення, можливість керування кольором випромінювання органічної світловипромівальної структури на основі механізму флуоресценції, затриманої флуоресценції, триплет-триплет анігіляції, використанням квантових точок та металічних комплексів. Особлива увага приділена ефективних OLED внутрішньовивченню на основі та міжмолекулярній TADF з використанням методів електромагнітного та фотолюмінесцентного детектування магнітного резонансу (ELDMR). Експериментально показано картину механізмів генерації світла в OLED на основі новосинтезованої органічної сполуки та в ексиплексних системах розроблених пристроїв. Одержані в роботі результати є актуальними в галузі технології, обладнання та виробництва електроніки, а дисертація є цілісною роботою, що поєднує вирішення як фундаментальних, так і прикладних завдань органічної електроніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана відповідно до тематики науково-дослідних робіт кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка» та містить результати міжнародних проектів в рамках програми Горизон 2020, що фінансувалися коштом ЄС, в яких дисертант був виконавцем та фінансовим лідером:

«Багатокольорові амбіполярні провідні полімери для однополімерних оптоелектронних пристроїв» (AmbiPOD), 2014–2017 pp. (FP7 Marie Curie International Research Staff Exchange project "Multicoloured ambipolar conducting polymers for single polymer optoEЛectronic devices" (AmbiPOD)2014-2017); «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового покоління» (MEGA Marie Curie International Research Staff Exchange project "Heavy metal free emitters for new-generation light sources" 2019-2023).

Дисертація також містить результати міжнародного білатерального проєкту: М57/2020 «Розробка високоефективних органічних білих світлодіодів на основі ексиплексної та уповільненої флюоресценції для новітніх систем освітлення» (2020).

В дисертації також використано результати держбюджетних науководослідних робіт, що фінансувалися МОН України, в яких дисертант був керівником, або виконавцем НДР: «Вплив структурної організації органічних напівпровідників на люмінесцентні та фотоелектричні параметри приладів органічної електроніки» (№ держреєстрації 0119U100259, 2010-2021рр.); «Розроблення плазмонних наноструктурованих підкладок для підсилення SERS сигналу при детектуванні вибухових речовин» (№ держреєстрації 0124U000823, 2024-2026рр). У дисертації також використано результати наукового проекту, що фінансувався за кошти Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД), у якому дисертант був керівником «Розробка інтегрованих органічних електронних пристроїв ближньої інфрачервоної області», (83/89-2018, 2018).

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є вирішення науковоприкладних проблем покращення яскравості, ефективності та якості кольору приладів сучасних дисплейних технологій та систем дифузного освітлення шляхом впровадження нових концептуальних конструкторсько-технологічних рішень формування мультифункціональних світловипромінювальних органічних та гібридних гетероструктур на основі новосинтезованих донорноакцепторних низькомолекулярних органічних та нанорозмірних неорганічних і металоорганічних напівпровідників.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було вирішити наступні наукові та практичні завдання:

- дослідити механізми затриманої флуоресценції (TADF та TTA) в сполуках
 - з внутрішньомолекулярними донорно-акцепторними комплексами перенесення енергії з метою їх застосування як емітерів у високоефективних органічних світловипромінювальних структурах;
- розробити архітектурний дизайн гетероструктур з міжмолекулярними донорно-акцепторними комплексами для отримання затриманої флуоресценції в повноколірних світловипромінювальних структурах;
- дослідити електролюмінесценцію розроблених повноколірного OLED з багатоканальною TADF емісією в умовах парамагнітного резонансу (electroluminescence detected magnetic resonance (ELDMR));
- провести дослідження ефекту агрегації та механохромізму в гетероструктурах на основі новосинтезованих органічних емітерів з метою керування показниками колірності та зовнішньою квантовою ефективністю в органічних гетероструктурах;

- дослідити технологічні можливості багатофункціонального застосування планарних 2D молекул для світловипромінювальних гетероструктур;
- розробити технологічні підходи реалізації каналів перенесення енергії від органічної компоненти до неорганічної гостьової компоненти в світловипромінювальних композитних гетероструктурах на їх основі;
- розробити архітектуру безрезонаторної рідкокристалічної структури для оптичного підсилення вузьконаправленого випромінювання.

Об'єктом дослідження є - технологічні процеси отримання органічних та неорганічних тонких плівок, органічних та гібридних світловипромінювальних гетероструктур.

Предмет дослідження - фізико-технологічні основи формування органічних та неорганічних плівок, а також органічних і гібридних світловипромінювальних структур на їх основі.

Методи дослідження. У роботі використані методи оптичної та інфрачервоної спектроскопії; електронної, оптичної та атомно-силової мікроскопії; рентгенівського структурного аналізу для дослідження ефекту молекулярної агрегації; дослідження в атмосфері навколишнього середовища та кімнатній температурі без додаткової герметизації; при комплекс вимірювального та вакуумного технологічного обладнання, комп'ютерне моделювання.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розробці технологічних та конструктивних засад формування мультифункціональних світловипромінювальних органічних і гібридних гетероструктур. У роботі розглянуто особливості та методи дослідження органічних донорно-акцепторних сполук, встановлено закономірності електролюмінесцентних властивостей гетероструктур від хімічної структури сполук, архітектури побудови та технологічних методів формування гетероструктур. Зокрема:

1. Продемонстровано, що створення умов, які мінімізують поляронтриплетну анігіляцію, та впровадження нових архітектур емітерів, дозволяють підвищити зовнішню квантову ефективність і яскравість глибоко-синіх OLED до рекордних значень.

2. Показано, що на основі інтеграції інтерфейсного та об'ємного ексиплексу, оптимізації енергетичних рівнів компонент для активації зворотного міжсистемного переходу (RISC) і використання ексиплексів як матриці для емісійних компонент вдається забезпечити затриману флуоресценцію та підвищити ефективність органічних світловипромінювальних діодів (OLED).

3. Встановлено, що використання ексиплексів як складових багатоканальної емісії дозволяє покращити параметри світловипромінювальних гетероструктур OLED. Зокрема, реалізація передавання енергії в інтерфейсі між ексиплексом та флуоресцентним емітером за механізмом Ферстера (FRET) сприяє підвищенню квантової ефективності (EQE).

4. Запропоновано спін-чутливий метод діагностики (електролюмінесценція в умовах парамагнітного резонансу) внутрішньо-молекулярної та міжмолекулярної затриманої флуоресценції емітера та багатоканальної емісії на його основі, що дозволяє оцінити вплив процесу зворотного міжсистемного переходу (RISC) триплетного стану молекули або молекулярної системи у синглетний стан і в свою чергу вплив на ефективність роботи органічних світлодіодів.

5. Розроблено новий технологічний метод виготовлення світловипромінювальних пристроїв на основі квантових неорганічних наноструктур, що дозволяє покращити колірні характеристики та стабільність пристроїв при високих напругах живлення. Вперше застосовано метод «сухого розпилення» нанопорошку цирконату барію та модель переносу енергії між органічними та неорганічними компонентами, що дозволяє значно підвищити ефективність передачі енергії та покращити спектральні властивості пристроїв.

6. Продемонстровано можливість підсилення вузьконаправленого випромінювання (лазерного) флуоресцентного матеріалу (похідні трифенілвінілфенілу i дигідроіндолокарбазолу) безрезонаторній У рідкокристалічній фотонній структурі.

7. Показано, що двоканальна емісія в гібридній гетероструктурі на основі квантових точок CdTe/CdS (ядро-оболонка), яка поєднує два механізми світловипромінювання емітера в межах структури, сприяє перенесенню енергії між квантовими точками та органічними молекулами, забезпечуючи стабільність структури, зменшуючи втрати енергії та підтримуючи рівновагу між енергетичними станами в процесі рекомбінації носіїв заряду.

8. Продемонстровано, що на основі нових планарних сполук, похідних карбазоловмісного тетрафлуоровінілфенілу, розроблені та сформовані різні типи органічних світловипромінювальних гетероструктур (COLED, IBOLED, QLED).

Практичне значення одержаних результатів.

Досліджено та продемонстровано конструкторсько-технологічний вплив системи «гість – господар», створеної на основі новосинтезованих амбіполярних карбазоловмісних ціанотрифенілбензолів, на підвищення зовнішньої квантової ефективності органічних електролюмінесцентних пристроїв глибокого синього кольору. Досягнута ефективність у діапазоні від 10,9% до 14,1% підтверджує ефективність конструкції та застосування цих матеріалів у RGB - колірній моделі для сучасних дисплейних технологій.

Запропоновано та реалізовано технологічний підхід, поєднує ЩО флуоресцентне, затримане флуоресцентне та ексиплексне випромінювання в межах однієї гетероструктури. Це дозволяє забезпечити багатоканальну емісію з регульованими характеристиками «теплого» білого та білого випромінювання, що відкриває нові можливості для створення ефективних світловипромінювальних пристроїв із широким спектром застосувань.

Розроблено технологічний метод створення РЗЗ-лазера, заснованого на органічних сполуках - похідних індолокарбазолу та рідкокристалічній холестерико-нематичної суміші, з оптичною накачкою на довжині хвилі 352 нм. Запропонований технологічний підхід до створення РЗЗ-лазерів на основі органічних сполук і рідкокристалічних сумішей відкриває нові можливості для розробки лазерів з налаштованими параметрами випромінювання на основі цілої
серії сполук похідних індолокарбазолу та дозволяє адаптувати спектральні характеристики та й ефективність лазерів під конкретні, наперед задані вимоги.

Показано технологічну реалізацію електролюмінесценції квантових точок CdTe/CdS та CdSeS/ZnS в гібридних гетероструктурах, що забезпечують високу яскравість свічення понад 10 000 кд/м². Інтеграція різних типів квантових точок згідно з наведеними конструктивно-технологічних підходів в органічну світловипромінювальну гетероструктуру дозволила досягти високої чистоти кольору (FWHM= 30 нм) та значної ефективності (EQE до 4.5%) розроблених пристроїв.

Розроблений технологічний метод «сухого розпилення» у вакуумі (dry spray process) нанопорошку цирконату барію, імплементованого в архітектуру гібридної світловипромінювальної структури (ITO/TCTA/BaZrO3/Bphen/Ca/Al), дозволив отримати електро-люмінесценцію високотемпературного нанопорошку цирконату барію. Розроблений метод сприяє інтеграції високотемпературних матеріалів (перовскит-цирконатів) у гібридні електронні структури з використанням термовакуумного осадження.

Багатофункціональне використання нових планарних сполук, похідних карбазоловмісного тетрафлуоровінілфенілу, дозволяє спростити технологічні процеси виготовлення RGB - дисплейних структур.

Обгрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій. Висвітлені в дисертаційній роботі Іванюк Х.Б. наукові положення, висновки та рекомендації є експериментально і теоретично обгрунтованими, достовірними та апробованими. Обґрунтування наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації базується на використанні відомих методів при виконанні дослідження та припущень, які не суперечать відомим науковим та методологічним підходам та забезпечують адекватність отриманих результатів. Достовірність наукових положень та зроблених висновків підтверджується узгодженістю результатів теоретичних досліджень з результатами експериментів на реальних зразках новосинтезованих матеріалів, функціональних плівок та гетероструктур на їх основі та даними відомих з літературних джерел досліджень, а також практичним впровадженням частини результатів дисертаційного дослідження.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати, які становлять суть дисертації, отримано та сформульовано автором особисто. Основні науково-практичні результати досліджень, наведені в дисертації, отримані автором особисто.

У спільних наукових роботах авторові належать:

проведення аналізу природи внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного перенесення енергії у світловипромінювальних структурах, а саме дослідження фотофізичних та кінетичних характеристик (часів загасання фотолюмінесценції в наносекундному та мікросекундному діапазонах) новосинтезованих сполук та сумішей на їх основі. На основі проведених досліджень розроблено архітектури та сформовано гетероструктури 3 використанням різних конструкторських підходів для підвищення основних параметрів, а саме яскравості свічення, ефективності та колірних параметрів [4,8,13,14,17];

- дослідження мультиканальної електролюмінесценції квантових точок у QLED, а саме природи перенесення енергії від органічної структури до неорганічної компоненти в світловипромінювальній гетероструктурі, та конструкторсько-технологічна реалізація гібридної структури з розробленими підходами технологічного осадження: методом термовакуумного осадження, осадження з розчину та метод «сухого розпилення» у вакуумі (dry spray process) [11,16];

- дослідження механохромізму та електролюмінесценції в органічних світловипромінювальних структурах на основі новосинтезованої сполуки на скляних та гнучких підкладках [5];

- дослідження електролюмінесцентних властивостей новосинтезованих сполук, що включає: розроблення архітектури та технологічне формування органічних світловипромінювальних структур на основі новосинтезованих сполук; вимірювання яскравісних та вольт-амперних характеристик сформованих структур; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності [1- 20];

 розроблення рідкокристалічної холостерико-нематичної суміші з органічним барвником та дослідження можливості лазерної генерації новосинтезованих сполук у рідкокристалічних лазерах з розподіленим зворотнім зв'язком [6];

 розроблено дизайн та технологічно-конструкторська реалізація повноколірної гетероструктури та її складових з багатоканальною емісією.
Структури сформовані на основі флуоресцентних та TADF сполук, а також ексиплексів та досліджені основні електрофізичні параметри сформованих світловипромінювальних структур [4,13];

 експериментальне дослідження багатоканальної електролюмінесценції повноколірної гетероструктури в умовах парамагнітного резонансу. Розраховано екситонний радіус та локалізацію екситону в структурі. З температурної залежності електролюмінесценції розраховано енергетичну щілину між перший збудженим синглетним та триплетним рівнями [7];

- показано конструкторські та технологічні рішення багатофункціонального застосування новосинтезованих планарних сполук (похідні карбазоловмісного тетрафлуоровінілфенілу) для розроблення різних типів органічних світловипромінювальних гетероструктур (COLED, IBOLED, QLED) RGB системи для дисплейних технологій [1,2, 3,9,10,12,18,19,20];

- запропонована концепція та технологічне рішення підвищення ефективності світловипромінювальної гетероструктури за допомогою використання розроблених архітектурних рішень: використання системи «гістьгосподар», інтерфейсного та об'ємного типів ексиплексів, перенесення енергії від ексиплексної складової до гостьової компоненти, введення додаткових функціональних шарів [10,15,17,19].

Апробація результатів досліджень. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на конференціях:

- 10-th Conference "ELectronic processes in organic and in organic materials" ICEPOM-10, (May 23-27, 2016) – Ternopil, Ukraine, 2016;

- Baltic Polymer Symposium 2016. Klaipeda. September 21-24, 2016.

- International scientific conference, dedicated to the 75th anniversary of Professor Boris Minaev, September 25–26, 2018, Cherkasy, Ukraine;

- Photonics applications in astronomy, communications, industry, and highenergy physics experiments 2018, 2018, Wilga, Poland;

- XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11), May 21–25, 2018, Ivano-Frankivsk, Ukraine;

- 8th International Scientific Practical Conference "Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems", Chernivtsi, 2019;

- International conference "Baltic polymer symposium 2020" (Zoom);

- VIII International Conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020)": 26–29 August 2020, Lviv, Ukraine;

- International research and practice conferenceN "anotechnology and nanomaterials (NANO-2023)" 16 -19 August 2023;

- 25th International conference-school "Advanced materials and technologies", Palanga, Lithuania, 21–25 August, 2023.

Публікації. Основні положення та результати дисертації викладені автором у 52 наукових публікаціях, зокрема в 20 статтях в наукових фахових виданнях України та інших держав, які індексовані міжнародними наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science, (із них 18 статей у журналах з Q1 та Q2, 2 статті в спеціалізованих фахових виданнях категорії Б) 3 патентах України на корисну модель, 2 монографіях та 27 матеріалах і тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг становить 487 сторінок, у тому числі 140 сторінок основного тексту, 15 таблиць, 73 рисунки, список використаних джерел із 120 найменуваннями та додатки на 290 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН РОЗВИТКУ ОРГАНІЧНИХ ТА ГІБРИДНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СТРУКТУР

Перший розділ дисертаційної роботи присвячено всебічному аналізу органічних органо-неорганічних сучасного стану розвитку та світловипромінювальних гетероструктур, які сьогодні становлять один із найперспективніших напрямів v галузі оптоелектроніки. Розглянуто фундаментальні фізичні основи люмінесценції в органічних матеріалах, зокрема механізми генерації та перенесення збуджених станів, що лежать в основі роботи світловипромінювальних пристроїв [24*, 25*].

Особливу увагу приділено аналізу основних підходів до побудови органічних світловипромінювальних гетероструктур (OLED), впливу архітектури пристрою, вибору матеріалів та технологічних параметрів виготовлення на колірні характеристики, яскравість, енергетичну ефективність і стабільність роботи [25*].

Таким чином, матеріали цього розділу закладають теоретичне підґрунтя для подальших практичних досліджень, спрямованих на розробку новітніх світловипромінювальних структур з покращеними параметрами, високою енергоефективністю та розширеними функціональними можливостями.

1.1. Теорія і принципи молекулярної люмінісценції та її застосування в органічних світловипромінювальних структурах

Флуоресценція є одним із найпоширеніших явищ люмінесценції, що супроводжується випромінюванням світла збудженими молекулами без зміни мультиплетності, тобто в рамках спін-дозволених переходів. Цей процес відбувається надзвичайно швидко — зазвичай у межах наносекунд після збудження. Основним джерелом флуоресценції є радіаційний перехід зі збудженого синглетного стану S₁ до основного стану S₀. Завдяки високій квантовій ефективності, флуоресценція широко використовується в оптичній спектроскопії, органічній електроніці, біомедичних сенсорах і лазерних системах [1,2].

На відміну від фосфоресценції, флуоресценція менш чутлива до дії кисню та температури, що дозволяє використовувати флуорофори при кімнатних умовах. Особливу увагу привертають органічні барвники та полімери з інтенсивною флуоресценцією, які можна модифікувати для досягнення потрібних спектральних характеристик. Завдяки можливості точного контролю за структурою та середовищем флуорофора, цей процес є зручним інструментом у нанофотоніці, флуоресцентній мікроскопії та детекції біомолекул [2-4]. Флуоресценція є основним механізмом світловипромінювання в OLED першого покоління, де емітери мають лише синглетні стани для рекомбінації. Внаслідок статистичних обмежень лише 25% екситонів беруть участь у випромінюванні, що зумовлює обмежену квантову ефективність флуоресцентних OLED. Проте застосуванню принципу ексиплексів. TADF-матеріалів завдяки та синергетичних систем, флуоресценцію вдалося адаптувати для підвищення ефективності органічних світлодіодів [5-7].

Розробка нових флуоресцентних матеріалів базується на тонкому балансі між жорсткою π-системою, стабільністю збудженого стану та мінімізацією нерадіаційних втрат. Особливу цінність мають матеріали з вузькою півшириною спектру випромінювання та стабільністю до фотодеградації. Крім того, у флуоресцентних системах ключовими є параметри, такі як стоксовий зсув, час збудженого стану та квантовий вихід. Сучасні дослідження життя розробці флуорофорів з керованою поляризацією, зосереджуються на ротаційною в'язкістю та залежною від середовища емісією. Таким чином, флуоресценція залишається стратегічно важливим інструментом для розвитку фотонних та біоаналітичних технологій майбутнього [8-10].

Інший вид люмінесценції, зокрема фосфоресценція, є фундаментальним явищем нетеплового випромінювання збудженими молекулами, що відіграє критичну роль у розвитку органічних світловипромінювальних пристроїв (OLED). На відміну від флуоресценції, фосфоресценція супроводжується зміною

мультиплетності та реалізується через спін-заборонені переходи, зокрема з триплетного (T₁) до основного синглетного (S₀) стану, що забезпечує вищу ефективність використання збуджених станів у органічних матеріалах. Саме ці властивості зумовили зростання інтересу до фосфоресцентних матеріалів у сфері оптоелектроніки, хемосенсорики, біоіндикації та лазерної техніки [11, 12].

Водночас застосування фосфоресценції обмежується низкою технологічних викликів, зокрема сильним тушінням триплетних станів при кімнатній температурі, нестабільністю у присутності кисню та складністю забезпечення високого квантового виходу в органічних барвниках. Традиційні фосфоресцентні матеріали, зокрема комплекси на основі іонів важких металів (Ir, Pt, Ln), мають високу ефективність, але є токсичними та дорогими. Альтернативу становлять органічні молекули без металів, однак їх ефективність потребує глибокого розуміння спін-орбітальної взаємодії та контрольованої інженерії молекулярного середовища [11, 13].

Явище затриманої флуоресценції (TADF) є інноваційним механізмом випромінювання, що дозволяє ефективно використовувати як синглетні, так і триплетні екситони для генерації світла в органічних електролюмінесцентних пристроях. У TADF-системах випромінювання відбувається внаслідок зворотного міжсистемного переходу (RISC) з триплетного стану Т₁ до синглетного S₁, після чого відбувається флуоресцентний перехід до основного стану. Для ефективного RISC необхідна мала енергетична різниця між S₁ і T₁ станами (ΔE_{sT}), зазвичай менше 0.1 еВ [12, 13]. Досягнення такої енергетичної близькості можливе завдяки молекулярному дизайну з розділенням орбіталей HOMO і LUMO у донора та акцептора.

ТАDF-матеріали вважаються перспективною альтернативою фосфоресцентним емітерам, оскільки не містять важких металів, є дешевшими та екологічнішими. Вперше це явище було продемонстровано в 2012 році, і з того часу TADF активно досліджується у контексті створення OLED нового покоління [5, 13]. Завдяки використанню всіх 100% екситонів, квантова ефективність TADF-OLED може досягати понад 25%, що є конкурентним показником навіть для фосфоресцентних аналогів. Інтенсивні дослідження зосереджені на розробці ТАDF-матеріалів для глибокого синього випромінювання, яке є найскладнішим через більшу різницю положення триплетних та синглетних рівнів ΔE_{st} . Серед основних викликів залишається проблема стабільності TADF-пристроїв при тривалому використанні та високих яскравостях. Іншим важливим аспектом є часові характеристики затриманого випромінювання — надто довгий життєвий час може призвести до ефектів гасіння екситонів [11, 13].

Новітні розробки охоплюють стратегії мультирезонансних структур, димеризації, використання TADF у хост-гостьових системах, а також поєднання з ексиплексними емітерами. Теоретичні моделі на основі аналізу спінорбітальної взаємодії, електронної релаксації та збурень дозволяють проєктувати нові матеріали з заданими характеристиками. Таким чином, TADF є надзвичайно перспективною платформою для створення енергоефективних, доступних і стабільних джерел світла нового покоління [6, 9, 14].

У молекулярних фотофізичних системах люмінесценція є важливим явищем, яке включає в себе різноманітні процеси випромінювання, такі як флуоресценція та фосфоресценція. Однак, ці процеси не є єдиними, і вони супроводжуються цілою низкою безвипромінювальних процесів, таких як внутрішня конверсія (IC) і інтеркомбінаційна конверсія (ISC), які значно впливають на кінцевий результат люмінесценції. Для розуміння механізмів цих процесів в молекулярних системах широко використовуються енергетичні діаграми, зокрема діаграма Яблонського, що дозволяє наочно уявити всі основні етапи молекулярної динаміки у збудженому стані.

Діаграма Яблонського (рис.1.1.), запропонована польським ученим Яблонським на початку 20 століття, є одним з основних інструментів для вивчення молекулярних фотофізичних процесів. Вона відображає взаємодію між різними енергетичними станами молекули, включаючи основний синглетний стан S₀, збуджені синглетні стани S₁,S₂,S₃ а також триплетні стани T₁,T₂,T₃ і взаємодії між ними через випромінювальні та безвипромінювальні процеси [14]. На діаграмі представлені такі процеси, як поглинання фотонів, внутрішня конверсія, інтеркомбінаційна конверсія та люмінесценція. Вона дозволяє зрозуміти, як молекули можуть переміщатися між різними енергетичними рівнями, що визначає їх фотофізичні характеристики [15, 16].



Рис.1.1. Діаграма Яблонськго для основних випромінювальних і безвипромінювальних процесів у молекулярних системах

Флуоресценція є одним із найбільш вивчених і найпоширеніших видів люмінесценції, при якому молекула випромінює світло під час повернення з збудженого синглетного стану (S1) в основний синглетний стан (S0). Цей процес є спін-дозволеним, тобто змінюється лише енергетичний стан молекули, а спін залишаються незмінним. Флуоресценція відбувається в результаті внутрішньої конверсії, яка швидко переводить молекулу в найнижчий збуджений синглетний стан S1 після поглинання фотонів, як це показано в діаграмі Яблонського. Швидкість цієї конверсії може досягати значень до 10^{12} с⁻¹, що забезпечує високі темпи флуоресценції [7, 9, 11].

Натомість фосфоресценція є процесом люмінесценції, при якому молекули випромінюють світло при поверненні з триплетного стану (T1) в основний стан (S0). Цей процес зазвичай відбувається з більшими часовими затримками порівняно з флуоресценцією через спінову заборону між синглетним і триплетним станами. Триплетні стани є метастабільними, і переходи між ними відбуваються значно повільніше, ніж між синглетними станами. Фосфоресценція є характерною для молекул, які мають довгий час життя в триплетному стані. Згідно з діаграмою Яблонського (рис.1.1.), процес фосфоресценції виникає після інтеркомбінаційної конверсії (ISC) з S1 до T1, що дає змогу молекулі перебувати в метастабільному триплетному стані, з якого вона повільно повертається в основний стан. Внутрішня конверсія (IC) — це процес, при якому молекула переходить з одного збудженого стану до іншого з нижчою енергією без випромінювання фотонів. Цей процес є швидким і зазвичай відбувається між синглетними станами (S₂ \rightarrow S₁) або між синглетним і триплетним станом через інтеркомбінацію (ISC). Інтеркомбінаційна конверсія (S₁ \rightarrow T₁) відбувається внаслідок спінового перерозподілу, що дозволяє молекулі перейти в триплетний стан T1, що є необхідним для фосфоресценції. Процеси IC та ISC є важливими конкурентами для люмінесцентних процесів, оскільки вони знижують ефективність випромінювання, перенаправляючи молекули до інших шляхів енергетичних релаксацій.

Термін термічно активованої затриманої флуоресценції (TADF) описує процес, при якому молекула, перебуваючи в триплетному збудженому стані, може перейти до синглетного збудженого стану завдяки термічній активації, що приводить до випромінювання світла. Цей процес є основою для розробки високоефективних органічних світлодіодів (OLED) та інших органічних електронних пристроїв [17-19]. Однією з основних переваг TADF є здатність молекул переходити з триплетного стану в синглетний без необхідності зовнішнього стимулювання, що дозволяє суттєво підвищити ефективність світловипромінювання. Важливою умовою для ефективної реалізації TADF є зменшення енергетичного розщеплення між синглетним і триплетним станами молекул, оскільки це знижує енергетичні втрати та сприяє збільшенню квантової ефективності [20,22].

Внутрішньомолекулярний TADF відбувається всередині однієї молекули, де є можливість термічно активувати перехід з триплетного стану в синглетний. Цей процес часто включає молекули з низьким енергетичним розщепленням між синглетним та триплетним станами, що дозволяє їм здійснювати термічний перехід між цими станами при кімнатній температурі [21]. У внутрішньомолекулярному механізмі молекула, після того як поглине фотон, переходить у збуджений синглетний стан. Далі, через процеси внутрішньої конверсії (IC), молекула швидко релаксує до найнижчого синглетного стану (S1). Згодом за допомогою інтеркомбінаційного переходу (ISC) молекула може перейти в триплетний стан (T1). У разі, якщо енергетичне розщеплення між синглетним та триплетним станами є малим ($\Delta E(S1-T1) \approx 0.1-0.3$ eB), молекула може повернутися з триплетного стану в синглетний за рахунок термічної активації, що призводить до флуоресценції. Важливим аспектом цього процесу є те, що використання молекул з донорно-акцепторними структурами дозволяє зменшити енергетичне розщеплення між синглетними та триплетними станами, що сприяє ефективному TADF [23-25].

Міжмолекулярний TADF, на відміну від внутрішньомолекулярного, включає взаємодію між молекулами в межах системи. Це може бути досягнуто через міжмолекулярні ефекти, такі як інтеркомбінація та змішування синглетних і триплетних станів між молекулами. В цьому випадку молекули можуть взаємодіяти одна з одною через передачу енергії між синглетними і триплетними станами, що дозволяє генерувати світло. Міжмолекулярний TADF зазвичай включає молекули з низьким енергетичним розщепленням між синглетними та триплетними станами, що дозволяє молекулам здійснювати термічний перехід з триплетного стану до синглетного (рис.1.2). Взаємодія між молекулами може призвести до ефекту змішування станів, що підвищує ефективність переходу між триплетним станами, синглетним i а також підвищує ефективність люмінесценції. Така взаємодія молекул у межах матеріалу може бути корисною для створення нових органічних світлодіодів, в яких втрати енергії знижуються, а ефективність світловипромінювання збільшується [24, 26, 27].

Порівняно з внутрішньомолекулярним TADF, міжмолекулярний процес може бути ще більш ефективним завдяки використанню колективних ефектів між молекулами, що дозволяє зменшити енергетичні втрати та забезпечити високу квантову ефективність. У міжмолекулярному TADF молекули можуть передавати енергію одна одній, що дозволяє створювати матеріали з підвищеною

ефективністю світловипромінювання. Це особливо важливо для створення органічних світлодіодів і лазерних систем, де висока ефективність і зниження енергетичних втрат є критичними для забезпечення стабільної роботи пристроїв. Використання молекул з підвищеною здатністю до міжмолекулярної взаємодії та зниженою енергетичною бар'єрою для термічного переходу між станами відкриває нові перспективи для розробки органічних електронних пристроїв з покращеними характеристиками [21, 25, 26].



Рис.1.2. Можливі схеми реалізації уповільненої флуоресценції (фл.) в пристроях OLED: a) внутрімолекулярна TADF через TA RISC; б) і в) межмолекулярна TADF через TA і спонтанну RISC, відповідно

Поняття «ексиплекс» можна розуміти як короткоживучий збуджений стан бінарного міжмолекулярного комплексу, утвореного двома різними молекулами, які не мають мінімуму на поверхні потенціальної енергії в основному стані. За рахунок цього, ексиплексна емісія, як правило, характеризується широкою безструктурною смугою, що дозволяє охопити широкий спектральний діапазон в залежності від вибору донорних та акцепторних частин ексиплекса. Ця особливість ексиплексів виявилася дуже корисною для створення білих OLED [27].

Утворення ексиплексів в умовах пристроїв OLED підкоряється типовому розподілу синглетних і триплетних збуджених станів у співвідношенні 1:3 (рис.1.2). Синглети, як правило, відповідають за швидку флуоресценцію, тоді як триплетні екситони дають уповільнену компоненту спектрі У фотолюмінесценції. Це можливо за рахунок того, що ексиплекси за визначенням характеризуються обмінними енергіями малими між граничними молекулярними орбіталями в межах електронної конфігурації відповідних S і T станів. Фактично, синглетні та триплетні стани ексиплексів є квазівиродженими, що є необхідною умовою реалізації RISC між ними. Крім того, процес RISC може бути підсилений за допомогою ефекту внутрішнього важкого атома шляхом збільшення змішування S і T станів за рахунок спін-орбітальної взаємодії.

1.2. Базові структури та принцип роботи органічних світловипромінювальних структур (OLED)

Різноманітність органічних матеріалів дає можливість розробляти OLED різних підкладках. Органічні конструкцій, форм на різних від світловипромінювальні структури залежності типу органічних В напівпровідникових матеріалів поділяють на: органічні світловипромінювальні структури на основі низькомолекулярних матеріалів та на основі полімерних органічних матеріалів. За типом світловипромінювання OLED поділяються на флуоресцентні та фосфоресцентні. OLED можуть створюватися на підкладках, виконаних зі скла, полімерних матеріалів, металевої фольги тощо.

Існує два типи базових органічних світловипромінювальних структур: одношарові та багатошарові. Базова одношарова органічна світловипромінювальна структура складається з аноду, органічного світловипромінювального шару та катода (рис.1.3) [24,31].



Рис. 1.3. Схематичне зображення одношарової OLED (а) та її енергетичної діаграми (б)

Принцип функціонування органічної світловипромінювальної структури включає в себе інжекцію носіїв заряду (дірок та електронів) із відповідних електродів під дією електричного поля, перенесення їх в органічний світловипромінювальний шар, утворення екситонів та випромінювальну рекомбінацію. Інжекція носіїв заряду може відбуватися за двома механізмами: тунельною інжекцією Фаулера-Нордгейма і термоіонною емісією Річардсона – Шоткі [32-35]. Загалом, струм інжектованих носіїв заряду визначається основним чином величиною напруженості електричного поля, роботою виходу електронів з відповідних електродів та величиною потенціального інжекційного бар'єру. Перенесення носіїв заряду в органічному напівпровіднику під дією зовнішнього провідністю електричного визначається органічного поля напівпровідника і є стрибкоподібним процесом між локалізованими станами під дією електричного поля. Важливою особливістю органічних тонких плівок є наявність пасток, локалізованих центрів (хімічних або фізичних дислокацій), що здатні зв'язувати носії заряду [34, 35]. Пастки відіграють важливу роль у властивостях органічних матеріалів, впливають на перенесення заряду та рекомбінаційний процес [16, 26]. Проте, механізми струмопроходення в органічних плівках та структурах OLED є недостатньо вивченими, що зумовлено хімічною будовою та взаємодією молекул в плівках в залежності від технологічних Тому, дослідження механізмів VMOB нанесення.

струмопроходження в плівках органічних напівпровідників та OLED структурах дасть змогу зрозуміти природу фізичних процесів в них. В процесі створення органічних шарів OLED необхідно враховувати їх енергетичні параметри, на основі яких будується енергетична діаграма OLED, оскільки механізми інжекції та перенесення носіїв заряду відбуваються на межі розділу метал-органічний напівпровідник та органічний напівпровідник-органічний напівпровідник [17, 29].

Багатошарові структури з введенням додаткових функціональних шарів повинні забезпечити підвищення інжекції, перенесення та розподілення носіїв заряду в OLED. Сьогодні багатошарові структури набули великої популярності, оскільки використання такої конструкції дало змогу отримати кращі характеристики (порівняно з одношаровими). Крім того, розвиток технології створення OLED дає змогу виготовити багатошарові структури майже без додаткових витрат. Введення допоміжних шарів приводить до заміни одного бар'єра на два менші (ΔЕ_рна ΔΕ_{ρ1}, ΔΕ_{ρ2} та ΔΕ₆на ΔΕ₆₁, ΔΕ₆₂) (рис.1.4.).



Рис. 1.4. Типові багатошарові ОСВС (а) та їх енергетичні діаграми (б) (HIL – дірково-інжекційний шар; EML – світловипромінювальний шар; ETL – електронно-транспортний шар

При виборі органічних матеріалів для OLED слід враховувати параметри та властивості як базових так і допоміжних шарів. Органічні сполуки, що володіють напівпровідниковими властивостями, характеризуються наявністю спряженої π -електронної системи, а носіями струму в них являються π -електрони, що належать цим спряженим системам [36, 37]. В спряжених молекулах атом вуглецю має здатність до гібридизації його атомних орбіталей: sp3-, sp2-, sp-гібридизація. Ці орбіталі утворюються за рахунок суперпозиції s і р орбіталей. В залежності від способу перекриття атомних орбіталей розрізняють два види ковалентних зв'язків – σ - та π - зв'язки [38].

На основі досліджень підвищити ефективність OLED можна, покращивши параметри світловипромінювання та струмопроходження в OLED, а саме:

 підвищення інжекції носіїв заряду з електродів в органічний світловипромінювальний шар узгодивши енергетичні рівні НОМО та LUMO зі значеннями робіт виходу електродів, чим можна досягти мінімального бар'єра для інжекції носіїв заряду;

 підвищення величини електричного поля всередині OLED прикладенням напруги зміщення за рахунок зменшення сумарної товщини всіх шарів структури;

 узгодження рухливості носіїв заряду в OLED з урахуванням польової та температурної залежностей рухливості носіїв заряду. У більшості електролюмінесцентних матеріалів сильно відрізняються рухливості електронів та дірок, що призводить до дисбалансу електронного та діркового струмів та формування зони рекомбінації у приелектродній області (рис. 1.4). А це призводить до витоку носіїв заряду в зовнішнє електричне коло або до зниження світловипромінювальної рекомбінації під впливом інтерфейсу метал/органічний напівпровідник;

• узгодження балансу електронів та дірок у зоні рекомбінації та уникнення витоку носіїв заряду до зовнішнього кола за рахунок підбору енергетичних рівнів НОМО та LUMO всіх шарів OLED (рис.1.5 б, в); • вибір електролюмінесцентних органічних напівпровідників, в яких відбуватиметься максимальна світловипромінювальна рекомбінація носіїв заряду (рис.1.5) тощо.



Рис. 1.5. Вплив рухливості інжектованих з електродів носіїв заряду область формування зони рекомбінації: а–діркова рухливість біль електронної (µ_h>>µ_e); б–діркова та електронної рухливість рівнозначні (µ_h~| в–діркова рухливість менша електронної (µ_h<<µ_e)

Також, ефективність електролюмінесценції знижується через втрати оптичного випромінювання в об'ємі світловипромінювальної структури за рахунок: поглинання та заломлення світла додатковими шарами, електродами або підкладкою; формування поверхневих плазмонів на металевих електродах тощо (рис. 1.5). Підвищити ефективність відведення світла з OLED можна також:

- формуванням ефективної рельєфної поверхні світловипромінюючих структур розсіювання;
- зменшенням оптичних втрат за рахунок зменшення товщини оптично прозорого електрода та допоміжних шарів;
- використанням додаткових шарів, які оптичнопрозорі в області електролюмінесцентного випромінювання OLED;
- використанням підкладок з низьким показником заломлення;
- використанням електродів з низьким коефіцієнтом поглинання тощо.

Сучасні OLED мають низку недоліків, серед яких — обмежений термін служби блакитних емітерів, чутливість до вологи й кисню, а також висока вартість виробництва. Крім того, ефективність у високояскравісних режимах часто знижується через ефекти згасання. Перспективи розвитку OLED технологій пов'язані з удосконаленням стабільності матеріалів, використанням термолюмінесцентних матеріалів з відкладеним флуоресценцією (TADF) та розробкою безвакуумних методів нанесення шарів. Активні дослідження також ведуться у сфері гнучких і прозорих дисплеїв, що відкривають нові можливості для інтеграції OLED у побутову електроніку.

Висновки до розділу 1:

1. Встановлено, що одним із ключових факторів, які обмежують довготривале використання OLED-технологій, є обмежений термін служби органічних матеріалів, зокрема синіх пікселів. Їх деградація призводить до зниження яскравості та вигорання екрану, що негативно впливає на стабільність параметрів зображення протягом експлуатаційного періоду.

2. Проаналізовано сучасний стан розробки OLED-дисплеїв. Виявлено проблеми, пов'язані з рівномірністю освітлення, збереженням кольорової гами та довговічністю зображення. Це зумовлює необхідність подальших наукових досліджень для удосконалення архітектур OLED-структур та підвищення стабільності їх характеристик.

3. Конструктивно-технологічні рішення відіграють ключову роль у подоланні основних проблем сучасних OLED-дисплеїв. Зокрема, впровадження багатошарових бар'єрних структур дозволяє значно підвищити стійкість до вологи та механічного впливу. Оптимізація архітектури і застосування нових органічних матеріалів подовжують термін служби елементів.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ЗАТРИМАНОЇ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ (TADF TA TTA) В АМБІПОЛЯРНИХ СПОЛУКАХ З МЕТОЮ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ ЯК ЕМІТЕРІВ У ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ОРГАНІЧНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СТРУКТУРАХ

Проведений аналіз літературних джерел показав, що в останні роки зазнало стрімкого зростання використання органічних світлодіодів (OLED) у плоских і гнучких дисплеях. Однак ще не досягнуті параметри кінцевої продуктивності OLED, і такі параметри, як напруга керування, зовнішня квантова ефективність (EQE), і довговічніть світлодіодів, особливо синього кольору свічення.

Аналіз літератури також показав, що так зване «вигорання кольору» відбувається за рахунок того, що OLED синього кольору мають вище енергоспоживання, і з часом зі збільшенням навантаження відбувається зниження яскравості свічення, стабільності ефективності при постійному енергоспоживанні та часу експлуатації елемента. Комерційні виробники розробляють алгоритми, які контролюють та перерозподіляють навантаження на елементи дисплеїв. Ще одним способом є переміщення елементів у межах кількох пікселів для зниження навантаження на одній ділянці екрану. Проте найбільша увага зосереджена на розробленні та вдосконаленні органічних світлодіодів за допомогою пошуку та використання новосинтезованих фото- та термостабільних сполук, технологічних рішень реалізації високоефективних світлодіодів та конструктивних рішеннях побудови дисплеїв і ланок активної матриці. Найкращі способи підвищення ефективності світлодіодів включають використання фосфоресцентних емітерів або емітерів i3 затриманою флуоресценцією (DF) [41-43].

Другий розділ дисертації присвячено дослідженню застосування механізмів затриманої флуоресценції в донорно-акцепторних сполуках та їх застосування в якості еміткрів для світловипромінювальних гетероструктур. Одними з найбільш перспективних підходів є термічно активована затримана флуоресценція (TADF) та ангігіляція триплет-триплет (TTA), які забезпечують ефективне використання триплетних збуджених станів, що зазвичай втрачаються в класичних флуоресцентних системах. У цьому розділі розглядаються механізми TADF [6*] і TTA [12*] в новосинтезованих амбіполярних сполуках з метою їх застосування як емітерів у складі органічних світловипромінювальних структур нового покоління. Метою роботи є оптимізація архітектури пристроїв та як результат їх характеристик випромінювання, ефективності та стабільності роботи пристроїв.

2.1. Розроблення високоефективних OLED глибокого синього кольору на основі донорно-акцепторних сполук із триплет-триплетною анігіляцією.

сполуки-емітери Органічні 3 затриманою флуоресценцією можна класифікувати на два типи: Р-тип, де триплетне задіяння відбувається через механізм триплет-триплетної анігіляції (ТТА), що перетворює неемісійні триплетні збуджені стани в емісійні синглетні стани; або Е-тип, де термічно активована затримана флуоресценція (TADF) ефективно задіює триплетні екситони у випромінювальну рекомбінацію [44,45]. Теоретичне значення внутрішньої квантової ефективності (IQE) у пристроях TADF може сягати 100% проте теоретично ідеальна ТТА може дозволити отримати максимум 62,5% внутрішньої квантової ефективності (IQE). Хоча OLED на основі TADF можуть реалізувати вищий IQE і, отже, вищий ЕQE порівняно з пристроями на основі ТТА, останні є перспективними для практичного застосування завдяки довгому терміну експлуатації пристрою та стабільності роботи [46].

В роботі досліджені та застосовані новосинтезовані донорно-акцепторні p-TPB-2Cz m-TPB-2Cz емітерна сполуки ЯК та матрична складова світловипромінювальних пристроїв. Проведені вимірювання загасання фотолюмінесценції для (дезоксигенованих) 20% p-TPB-2Cz/m-TPB-2Cz і 20% p-TPB-2Cz/mCP плівок (рис. 2.1а) при кімнатній температурі продемонстрували наявність затриманої флуоресценції для суміші p-TPB-2Cz/m-TPB-2Cz (рис. 2.1а). Проведені вимірювання та аналіз кінетичних властивостей (рис 2.1г), для обох плівок показали наявність лише швидкої складової флуоресценції для плівки в mCP та наявність як швидкої, так і затриманої складової для суміші р-TPB-2Cz/m-TPB-2Cz.

Слід зазначити, що для обох плівок у спектрах випромінювання не спостерігалося фосфоресценції при кімнатній температурі. Беручи до уваги плече на більших довжинах хвиль затриманої флуоресценції та залежність інтенсивності емісії суміші від енергії збудження лазера, що характеризується нахилом 1,6 (рис. 2.1г) і значенням енергетичної щілини T_1 - $S_1 \Delta E_{ST} > 0,35$ eB, наявність ТАDF виключається.



Рис. 2.1. Спектри фотолюмінесценції та фосфоресценції при кімнатній температурі та 77 К (Nd:YAG лазер, λex = 355 нм) (а); крива загасання ФЛ; в, г – залежність інтенсивності ФЛ від енергії лазерного променя (дезоксигеновані розчини в Me-THF) (б).

Таким чином, затримана флуоресценція складається в основному з триплеттриплетної анігіляції (ТТА) плюс невеликої залишкової фосфоресценції. Для досліджуваної суміші квантовий вихід фотолюмінесценції оцінюється майже в 80%, що вказує на ефективність процесу ТТА.

Досліджувані сполуки були використані як емітерна і матрична складові у світловипромінювальних гетероструктурах із такою архітектурою:

ITO/CuI (8нм)/TPD (10 нм)/господар: p-TPB-2Cz (20%) (60 нм)/PBD (10 нм)/Ca (50 нм)/Al (200 нм).







15

10

Напруга, В

д)

400

350

300

250-200-150-100-50-

Густина струму, мА/см²



Яскравість, кд/м²

Рис. 2.2. Схематичні енергетичні діаграми розроблених пристроїв (а, б); спектри ЕЛ (в, г); залежності вольт-амперної та вольт-яскравісної характеристик приладів А та В (д, е).

У пристрої А комерційна сполука mCP використовувалася як еталонна матриця-господар для синього емітера p-TPB-2Cz, тоді як у пристрої В новосинтезована сполука m-TPB-2Cz тестувалася як матриця-господар для новосинтезованого емітера (рис. 2.2).

Спектри електролюмінесценції (ЕЛ) пристроїв А і В мають максимум у тій самій позиції, на тій самій довжині хвилі, що й спектр фотолюмінесценції твердотільної плівки сполуки p-TPB-2Cz. Однак спектр ЕЛ пристрою А звужений і має плече у довгохвильовій області спектра, що відповідає утворенню або рекомбінації ексимерів та/або електромерів за межами емісійного шару. Використання матриці m-TPB-2Cz забезпечує краще узгодження енергетичних рівнів функціональних шарів у пристрої В із значно сильнішим блокуванням дірок на інтерфейсі. Як результат, спостерігається набагато краща відповідність спектрів ЕЛ та ФЛ і, отже, більш глибокий синій колір випромінювання (табл. 2.1).

Основні електрофізичні параметри синіх OLED показано на рисунку 2.2 д, е. Як можна зауважити з рис. 2.2 густина струму зросла в 3 рази, а напруга включення знизилася приблизно в 1,5 рази при використанні m-TPB-2Cz як матриці-господаря. Максимальна яскравість приладу А при 20 В є вищою, ніж у пристрою В при напрузі зміщенні 15 В. Однак, яскравість 5500 кд/м² пристрою В була вищою в порівнянні з 3000 кд/м² пристрою А, отриманою при тому самому значенні напруги живлення 15 В, що підтверджує ефективність застосування m-TPB-2Cz як матричної складової.

Крім того, на спектрах електролюмінесценції пристрою В не спостерігається плеча в довгохвильовій області спектру, характерного для пристрою А. Використання матричної компоненти m-TPB-2Cz і покращення балансу носіїв заряду забезпечило стабільність електролюмінесценції. Також пристрій В продемонстрував дуже високу максимальну зовнішню квантову ефективність (EQE) 14,1%, що можна пояснити кращим узгодженням НОМО/LUMO рівнів та триплетних рівнів, амбіполярними транспортними властивостями як матриці, так і емітера, а також за рахунок архітектури пристрою та застосованих конструктивних рішень.

Для перевірки відтворюваності такого результату було сформовано та досліджено пристрої С і D з тією ж конфігурацією, що й пристрій В. Зовнішня квантова ефективність (EQE) для пристроїв С і D досягла 10,5 і 13,1% відповідно, підтверджуючи високе значення EQE розробленої системи «гість-господар».

Відмінність від теоретичної межі флуоресцентного OLED (5%) чітко пояснюється посиленням випромінювання за рахунок TTA затриманої флуоресценції суміші плівок, що спостерігається як для матриці, так і для емітера, що використовується в пристроях B–D.

Таблиця 2.1

Пристрій	Гостьова компонента	Напруга вкл., В	Яскравість, кд/м ²	Струмова ефективність, кд/А	Енерго Ефективність, лм/Вт	Зовнішня квантова ефективність, %	CIE 1931 (x,y)
А	mCP	8.4	11450	3.7	0.85	3.5	(0.25;0.23)
В	m-TPB-2Cz	5.8	5500	11.1	4.2	14.1	(0.22;0.19)
С	m-TPB-2Cz	5.4	4800	9.8	8.0	10.8	(0.22;0.19)
D	m-TPB-2Cz	6.0	8061	11.6	5.6	13.1	(0.22; 0.19)

Електрофізичні параметри сформованих пристроїв

Висока ефективність ТТА в системі m-TPB-2Cz/p-TPB-2Cz виникає через енергетично близькі триплетні рівні в системі «гість-матриця», що забезпечує набагато ефективнішу рекомбінацію та анігіляцію триплетів, дозволяючи швидко «збирати» триплети, уникаючи або мінімізуючи полярон-триплетну анігіляцію. Триплетний рівень p-TPB-2Cz (³LE) має енергію 2,8 eB, тоді як

локальний збуджений стан, (¹LE) лежить приблизно 3,54 eB (рис. 2.1.а); отже, 2ET₁ > ES₁. Значення 2ET₁ становить близько 5,6 eB, що, за аналогією з іншими донорно-акцепторними молекулами, також означає, що $2E_{T_1} > E_{T_n}$. З цього випливає, що максимальний внесок синглетів від TTA становитиме 20%. Враховуючи кількісне значення 20-30% roll-off (втрати ефективності світловиведення) від OLED [47,48] та зовнішній квантовий вихід люмінесценції емітера, близький до 100%, це дає очікуваний максимальний EQE на рівні 12%.

2.2. Розроблення високоефективних TADF-OLED синього кольору свічення.

Іншим з можливих варіантів реалізації затриманої флуоресценції є флуоресценція. На термоактивована затримана відміну від простих флуоресцентних пристроїв, PHOLED і OLED на основі TADF здатні використовувати як синглетні, так і триплетні екситони за допомогою міжсистемного перенесення енергії (ISC) і зворотного міжсистемного перенесення енергії (rISC), що призводить до теоретичної внутрішньої квантової ефективності 100%. Для процесу TADF було запропоновано декілька механізмів, які базуються на швидкому rISC між нижнім триплетним і першим синглетним збудженими станами. Найпростіший механізм TADF в органічних емітерах передбачає термічно активований r ISC між квазівиродженими станами S₁ і T₁ однакової природи перенесення заряду (СТ). Завдяки цій самій природі перенесення заряду і однаковій орбітальній симетрії спін-орбітальний зв'язок між цими станами близький до нуля [49,50].

Однак існує багато ефективних емітерів TADF [51], які демонструють досить великий параметр синглет-триплетного розщеплення (більше 0,15 eB). Існує також кілька моделей, які пояснюють цей вид TADF. Існує також кілька моделей, які пояснюють цей вид TADF, а саме:

1. Механізм Гібсона-Монкмана-Пенфолда (GMP) [52-54], який передбачає вібронний зв'язок між двома близько розташованими триплетними станами різної орбітальної симетрії у другому порядку теорії збурень через неадіабатичні

та спін-орбітальні взаємодії. Цей механізм був підтверджений багатьма експериментальними даними протягом останніх кількох років [55-57];

2. Механізм Огівара – Вакікава Айкома (Ogiwara-Wakikawa-Ikoma, OWI) [58], який передбачає rISC між квазівиродженими станами ¹CT і ³CT, викликане надтонким зв'язком (HFC) з магнітними ядрами. Цей механізм також був підтверджений експериментальними вимірюваннями електронного парамагнітного резонансу, однак у наступних роботах було виявлено, що вібронний зв'язок другого порядку зазвичай домінує над каналом HFC [55].

В роботі досліджено можливість покращення TADF-ефективності OLED синього кольору свічення на основі метоксикабазолу та дифенілсульфону емітерів i3 трет-бутиловими замісниками ____ 3 метою отримання високоефективних нелегованих пристроїв. Для цього було досліджено та апліковано в пристрої серію донорно-акцепторних і донорно-акцепторнодонорних емітерів TADF. На основі донорно-акцепторних новосинтезованих TADF-емітерів AB93-AB98 розроблені світловипромінювальні ITO/CuI(8 нм)/2CZNC (20 нм)/DPEPO гетероструктури: (10 нм)/EML (30нм)/TSPO1 (8 нм)/TPBI (40 нм)/Ca/Al (200 нм), де CuI та 2CzNC (6-метокси-N₂,N₄-біс(9-октил-9Н-карбазол-3-іл)-1,3,5-тріазин-2,4-діамін [20]) використовували як дірково-інжекційний і дірково-транспортний шари, відповідно. Крім того, DPEPO використовувався між дірково-транспортним та емісійним шаром для регулювання рівня енергії, моделювання розподілу оптичної густини та транспорту носіїв заряду. ТРВі та TSPO1 використовувалися відповідно як електронно-транспортний та екситон-блокуючий шари.

Отримані спектри ЕЛ приладів подібні до спектрів ФЛ твердотільних плівок сполук і характеризуються двома максимумами в синій та зеленій областях спектра (рис. 2.3). Пристрої на основі емітерів AB95 і AB98 демонструють найбільшу яскравість (25 000 і 43 000 кд/м² відповідно) і найвищі значення EQE (9% і 7,7%, відповідно) серед усієї серії сформованих пристроїв (табл. 2.2.). Враховуючи результати досліджень та характеристики пристроїв, емітер AB95 демонструє найефективніший TADF за механізмом GMP (найменша енергетична

щілина T_2 -S₁ серед серій AB93–AB98), тоді як емітер AB98 забезпечує найефективніше термоактивоване зворотне перенесення енергії (rISC) між станами S₁ і T₁, (тобто найефективніший прямий TADF).



Рис. 2.3. Спектри ЕЛ приладів на основі АВ95, АВ96 і АВ98 (ліворуч), а також вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики пристрою. Вставка вгорі показує залежності енергоефективності від густина струму та струмової ефективності від густини струму, а вставка внизу - залежність зовнішньої квантової ефективності від густини струму для сформованих пристроїв.

Максимальна яскравість OLED на основі емітера AB98 є вищою, ніж максимальна яскравість пристроїв на основі емітера AB95. Проте зовнішня квантова ефективність приладу на основі AB98 менша, ніж у пристроїв на основі AB95 (табл. 2.2).

Причиною цього, швидше за все, є амбіполярні транспортні властивості сполуки AB95 з добре збалансованою рухливістю дірок і електронів, тоді як сполука AB98 показала лише достатньо високі значення рухливості дірок. Таким чином, можна передбачити більш ефективні швидкості «стрибків» електронів/ і дірок між щільно упакованими сусідніми молекулами AB95, а не між розгалуженими молекулами AB98, оскільки об'ємні замісники з обох донорних сторін у молекулі AB98 перешкоджають міграції екситонів в об'ємному емісійному шарі.

Спостерігається кореляція між яскравістю,/зовнішньою квантовою ефективністю та розрахованою енергетичною відстанню S1–T2 у серії сполук AB93>AB94>AB95<AB96<AB97, що фактично вказує на переважаючу роль енергетичної щілини в ефективності механізму GMP. Окрема сполука AB98 демонструє найвищий квантовий вихід фотолюмінесценції - вдвічі вищий порівняно зі спорідненими емітерами AB93–AB97. Причиною цього є ефективний прямий rISC між станами S1 і T1 (через найменшу енергетичну щілину S1-T1, що становить менше ніж 0,1 еВ), в якому триплетний стан створює довготривале випромінювання в мікросекундному часовому діапазоні.

У даному випадку запропоновано перемикання між механізмами GMP і прямим TADF, що перетворює D-A молекулу AB95 на D-A-D AB98 (або від AB97 до AB98) шляхом введення двох додаткових електронодонорних третбутилових груп. TADF через T_1 -S₁ rISC можна назвати «прямим TADF», і його ефективність пропорційна елементу матриці спін-орбітального зв'язку між цими станами та обернено пропорційна енергетичній щілині між S₁-T₁.

Таким чином, механізм GMP передбачено для сполук AB93–AB97, які мають значно більше значення розщеплення енергії S₁-T₁ порівняно з AB98. Ведення t-Bu групи в донорний фрагмент 2,7-диметоксикарбазолу фактично

індукує звуження розриву S_1 - T_1 , що призводить до активації rISC між станами S1 (CT) і T1 (LE) різної природи, і як результат отримуємо «пряму поведінку» TADF у випадку сполуки AB98. Часи загасання фотолюмінесценції та значення PLQY для сполуки AB98 є найвищими серед усього ряду молекул AB93–AB98, і відповідна розроблена світловипромінювальна гетероструктура на її основі має найвищі люмінесцентні параметри.

Слід зазначити, що всі виготовлені OLED характеризуються низькою напругою включення (<5В). Крім того, зниження зовнішньої квантової ефективності на всьому діапазоні густин струму для цих пристроїв є незначним, що вказує на їхню стабільну роботу при різних значеннях прикладеної напруги. OLED на основі AB97 демонструє найвищу напругу живлення серед усіх OLED, побудованих за аналогічною схемою. У випадку використання AB97 позитивний вплив двох t-Bu-груп на посилення вібронно-індукованої ефективності TADF нівелюється незбалансованим стрибкоподібним механізмом переносу електронів і дірок в об'ємній плівці емісійного шару AB97, імовірно, через морфологічні особливості цієї сполуки.

Аналізуючи продуктивність OLED на основі бінарних D-A молекул AB93 (без t-Bu), AB96 (1 t-Bu) і AB95 (2 t-Bu), можна відзначити, що, додавання кожної наступної групи t-Bu покращує ефективність OLED (яскравість, EQE та інші характеристики). У той самий час синглетно-триплетне розщеплення між станами S₁ і T₂ (ΔE_{S1T2} (vert)) для D-A сполук добре корелює з кількістю t-Bu груп і EQE відповідних OLED. Отже, чим менше значення ΔE_{S1T2} (vert), тим вище ефективність механізму GMP TADF і вище значення більша зовнішньоїя квантовоїа ефекивність OLED.

рій	а вкл., В	вість, кд/м ²	трумова ефективність, кд/А	Енерго ефективність, лм/Вт	Зовнішня квантова ефективність, %	
Прист	апруга	Яскра			makc.	при 5 кд/м ²
ITO/CuI/2CzCN/DPEP O/ AB93/ TSPO1/TPBi/ Ca/Al	4.8	4800	6.0	1.2	2.3	2.17
ITO/CuI/2CzCN/DPEP O/ AB94/ TSPO1/TPBi/ Ca/Al	3.8	10 000	6.0	2.6	2.5	2.5
ITO/CuI/2CzCN/DPEP O/ AB95/ TSPO1/TPBi/ Ca/Al	4.6	25 000	24.7	7.5	9.0	7.7
ITO/CuI/2CzCN/DPEP O/ AB96/ TSPO1/TPBi/ Ca/Al	3.2	8820	15.0	7.0	6.5	6.4
ITO/CuI/2CzCN/DPEP O/ AB97/ TSPO1/TPBi/ Ca/Al	5.0	1200	2.7	0.7	1.1	1.1
ITO/CuI/2CzCN/DPEP O/ AB98/ TSPO1/TPBi/ Ca/Al	4.8	43 000	17.0	5.2	7.7	6.4

Електофізичні параметри сформованих структур

Висновки до розділу 2

1. Вперше, на основі новосинтезованих амбіполярних карбазоловмісних сполук запропоновано і реалізовано технологічний підхід системи «гість-господар» для ефективного перенесення енергії між компонентами. Це дозволило мінімізувати полярон-триплетну анігіляцію і зменшити енергетичні втрати, забезпечуючи високу ефективність і стабільність світловипромінювання.

2. Технологічно, за допомогою системи «гість–господар» на основі новосинтезованих сполук, максимально збільшили «збирання» триплетних екситонів і, в поєднанні з максимальними квантовими виходами

Таблиця 2.2

фотолюмінесценції сполук, досягли максимального значення зовнішньої квантової ефективності органічних електролюмінесцентних пристроїв глибокого синього кольору для RGB колірної моделі (від 10,9 % до 14,1%).

3. Ha фотофізичних досліджень емітерів основі та порівняння характеристик світлодіодів, виготовлених на їх основі, встановлено, що архітектура пристрою забезпечила перехід між віброіндукованим механізмом TADF, опосередкованим збудженим станом T2, і прямим механізмом TADF, що регулюється зворотним інтерфейсом між станами S1 і T1. Ця зміна механізму ТАДЕ обумовлена звуженням енергетичної щілини S1–T1, що виникає внаслідок незначної модифікації структури фрагментів донора. Такий перехід механізму можливості для покращення відкриває нові ефективності органічних електролюмінесцентних пристроїв за рахунок оптимізації процесів перенесення енергії.

4. Синтезовані сполуки використовувались як емітери в нелегованих блакитних OLED, досягнувши максимальної зовнішньої квантової ефективності 9,0% та яскравості 43000 кд/м². Ці характеристики наближаються до найсучасніших результатів в галузі нелегованих небесно-блакитних OLED, що підтверджує високий потенціал запропонованих матеріалів для використання в органічних електролюмінесцентних пристроях.

РОЗДІЛ З

РОЗРОБЛЕННЯ КОНСТРУКТОРСЬКО-ТЕХНОЛОГІЧНОГО МЕТОДУ РЕАЛІЗАЦІЇ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНИХ КОМПЛЕКСІВ З МЕТОЮ ОТРИМАННЯ ЗАТРИМАНОЇ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ ДЛЯ ПОВНОКОЛІРНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СТРУКТУР

Третій розділ дисертації присвячено вирішенню актуальної науковотехнічної проблеми — удосконалення методів створення ефективних світловипромінювальних гетероструктур шляхом впровадження нових підходів до формування міжмолекулярних амбіполярних комплексів, зокрема ексиплексів, без необхідності використання класичних донорно-акцепторних сполук із власною затриманою флуоресценцією.

Розроблений конструкторсько-технологічний підхід передбачає використання ексиплексного механізму випромінювання як ефективної альтернативи традиційним TADF-матеріалам. Такий підхід дозволив не лише підвищити яскравість та енергоефективність гетероструктур, а й забезпечити широкі можливості для керування кольоровими характеристиками [14*]. Y випромінювання межах проведених досліджень реалізовано повноколірну світловипромінювальну гетероструктуру основі на багатоканальної емісії [2*]. Окрема увага приділена концепції гіперлюмінесценції, яка поєднує механізми ексиплексного збудження з емісією, забезпечуючи флуоресцентною при цьому високу квантову ефективність і чистоту кольору [8*].

3.1. Розроблення повноколірної світловипромінювальної гетероструктури на основі об'ємних та пошарових ексиплексів.

У даному розділі продемонстровані розроблені конструкторськотехнологічні методи реалізації міжмолекулярних донорно-акцепторних комплексів для отримання затриманої флуоресценції в повноколірних світловипромінювальних структурах.

Використовуючи TADF емітери, можна отримати для OLED максимальну внутрішню квантову ефективність до 100% шляхом збирання як синглетних, так і триплетних екситонів [43]. Завдяки просторовому перекриттю між найвищою молекулярною орбіталлю (НОМО) і найнижчою незайнятою зайнятою молекулярною орбіталлю (LUMO) у матеріалах, що містять донорну та акцепторну складові, можна отримати TADF завдяки незначно малому синглетно-триплетному розщепленню енергії (ΔE_{ST}), що призводить ЛО перетворення найнижчого збудженого триплетного стану (Т1) в емісійний синглетний (S1) стан [45,47,48]. Окрім одномолекулярних TADF емітерів, синтез яких зазвичай є досить складним [46], TADF ефект можна отримати в суміші двох різних донорного і акцепторного матеріалів, що утворюють ексиплекс, в якому значення S₁ i T₁ рівнів дуже близькі, що може призвести до зворотного міжсистемного перенесення енергії (RISC) [49,50]. Отже, таким технологічним способом можна отримати максимальну теоретичну внутрішню квантову ефективність (IQE) до 100% [51]. Для досягнення максимального IQE ексиплексні системи необхідно конструктивно та технологічно забезпечити мінімізацію безвипромінювальних процесів триплетних екситонів [51].

Ексиплекси можуть утворюватися між двома різними молекулами, що знаходяться в одному шарі, — так звані об'ємні ексиплекси, — так і на інтерфейсі двох різних шарів, залежно від архітектури OLED – інтерфейсні ексиплекси [54,55]. Як інтерфейсні, так і об'ємні ексиплекси використовуються як емітери або хости для формування OLED [56-58]. Інтерфейсні ексиплекси можна використовувати не тільки як емітери TADF, а й як активні планарні p-n гетеропереходи, які знижують напругу включення OLED [59]. Електролюмінесценція OLED також може складатися 3 комбінації ексиплексного випромінювання та мономерного випромінювання [61]. З іншого боку, застосування об'ємних ексиплексів дозволяє забезпечити баланс заряду в випромінюючих шарах та підвищити стабільність OLED на основі ексиплексу [62].

У розділі представлена розроблена світловипромінювальна гетероструктура, архітектура якої передбачає наявність як інтерфейсного, так і об'ємного ексиплексного випромінювання. Дана гетероструктура побудована на основі карбазоло-похідних новосинтезованих сполуках, що містять ціаногрупи. Отримані результати показують, що використання як інтерфейсних, так і об'ємних ексиплексів в OLED дозволяє не тільки підвищити його ефективність, але й змінити колір електролюмінесценції.

Для побудови архітектури пристрою та забезпечення балансу носіїв заряду в гетероструктурі досліджувались транспортні властивості синтезованих сполук 1–4 часопролітним методом (TOF). Перехідні процеси TOF для діркової провідності тонкого шару 1 показано на рис. 3.1.



Рис. 3.1. Перехідні процеси для дірок у тонких шарах сполук 1 (A) і 4 (B). Вставки на графіках показують перехідні криві.

Залежності дрейфової рухливості дірок від прикладеного електричного поля для сполук 1, 2 і 4 показано на рисунку 3.2. Значення рухливості дірок для сполуки 4 було виявлено 2,33 × 10⁻⁴ см²/Вс, тоді як значення рухливості для сполуки 1 становила 7,67 × 10⁻⁶ см²/ Вс при прикладанні електричного поля $6,4\times10^5$ В/см. Виявлено, що діркова провідність сполуки 2 лише трохи нижча, ніж у сполуки 4.



Рис. 3.2. Дрейфова рухливість дірок як функція Е^{1/2} для шарів 1, 2 і 4 сполуки.

Результати вимірювань демонструють, що кількість ціаногруп практично не впливає на рухливість дірок. Незважаючи на біполярну (донорно-акцепторну) природу сполук 1–4, рухливість електронів не спостерігалась. Відносно високий квантовий вихід ФЛ, відповідна рухливість дірок і положення рівнів енергії сполуки 4 показали, що ця сполука як емітерний шар є перспективною для застосування в OLED.

Світловипромінювальні гетероструктури на основі сполуки 4 були виготовлені шляхом поетапного осадження або одночасного осадження функціональнихшарів. MoO₃ та 4,4',4"-трис[3-метилфеніл(феніл)аміно] трифеніламін (m-MTDATA) використовували в якості дірково-інжекційного та дірково-транспортного шару. Трис(4-карбазоїл-9-ілфеніл)амін (TCTA) використовувався як додатковий шар для забезпечення балансу носіїв заряду, а 4,7-дифеніл-1,10-фенантролін (Bphen) використовувався в гетероструктурі як електронно-транспортний шар. Як анод використано шар оксиду індію та олова (ITO), а також шар Ca:Al використовували як катод. Сформовані гетероструктури мали наступну архітектуру:

A: ITO/MoO₃/4/Bphen/Ca:Al;

Б: ITO/m-MTDATA/TCTA:4/Bphen/Ca:Al.

Спектри електролюмінесценції (ЕЛ) пристроїв А і В зображені на рис. 3.3. Пристрій А продемонстрував емісію, близьку до спектру фотолюмінесценції плівки досліджуваної сполуки 4 у синій області спектру. Крім того, пристрій А демонстрував досить низьку ефективність, ймовірною причиною чого є незбалансована інжекція носіїв заряду в емісійному шарі.

Для покращення ефективності пристрою запропоновано та технологічно реалізовано використання амбіполярної новосинтезованої сполуки як акцепторної складової ексиплексу. Пристрій на основі ексиплексу В характеризувався емісією жовтого кольору з максимумом в 560 нм (рис.3.3).



Рис. 3.3. Енергетична діаграма сформованих гетероструктур (а) та спектри фотолюмінесценції сполуки, суміші сполук і електролюмінесценції сформованих гетероструктур.
Для підтвердження наявності ексиплексу проведено експериментальні дослідження спектрів ФЛ шарів молекулярних сумішей ТСТА:4 та m-MTDATA:4. Незважаючи на те, що спектри ФЛ твердих плівок чистих матеріалів 4, ТСТА і m-MTDATA відображаються в синій області, молекулярні суміші ТСТА:4 і m-MTDATA:4 демонструють небесно-блакитний і помаранчевий кольори фотолюмінесценції відповідно (рис.3.3.).

Це спостереження можна пояснити утворенням ексиплексів сполуки 4 з ТСТА та m-MTDATA. З метою отримання наперед заданого максимуму ексиплексної емісії підбір донорної та акцепторної складової в роботі розраховувався за співвідношенням:

$$hv_{ex}^{max} \sim I_P^D - E_A^A - E_c \tag{3.1.}$$

, де I_P^D - потенціал іонізації донора, E_A^A - спорідненість до електрона акцептора, E_c - – енергія електронно-діркового кулонівського взаємодії (0,35 еВ – типове значення для енергії зв'язку е-h в органічних матеріалах).

 hv_{ex}^{max} (TCTA: 4)~2.49eB i hv_{ex}^{max} (m -Дійсно, значення *MTDATA*: 4)~1.89eB, добре узгоджуються з максимумами випромінювання при 490 нм (2,53 eB) і 584 нм (2,12 eB) сумішей ТСТА:4 і m-МТДАТА:4. Відмінності між розрахованими та виміряними значеннями можуть бути спричинені викривленням рівнів НОМО, LUMO на межі донор-акцептор і відсутністю точних енергій зв'язку електрон-діркової пари. Експериментально виміряні криві загасання фотолюмінесценції для ексиплексного випромінювання сумішей TCTA:4 i m-MTDATA:4 спостерігалися молекулярних В мікросекундному діапазоні (рис. 3.4.). Такі значення часів загасання фотолюмінесценції не характерні для емітера 4, значення часів загасання спостерігається в нано-секундному діапазоні. Криві загасання ФЛ твердих шарів сумішей ТСТА:4 і m-MTDATA:4 описуються за умов $\chi^2=1,173$ та 1,289 за подвійним експоненціальним законом відповідно: $A+B_1exp(-t/\tau_1)+B_2exp(-t/\tau_2)$.

Тривалість часів загасання фотолюмінесценції 45 нс і 56 нс безпосередньо пов'язана з випромінюванням емітера, тоді як тривалість загасання

фотолюмінесценції 193 нс і 305 нс можна пояснити ефектом TADF ексиплексів через зворотне міжсистемне перенесення енергії (RISC) від синглетного до триплетного стану [22]. RISC може виникнути через невелике значення різниці положень синглетного та триплетних рівнів (ΔE_{ST}) ексиплексу, яке становить 0,05 еВ для TCTA:4 суміші.



Рис. 3.4. Криві часів загасання фотолюмінесценції твердотільної плівки ексиплексних сумішей ТСТА:4 і m-MTDATA:4.

Наявність двох нс і мс компонентів демонструє наявність термоактивованої затриманої флуоресценції в донорно-акцепторних сумішах [62]. Проведено дослідження кривих часів загасання ФЛ шарів сумішей ТСТА:4 та МТДАТА:4 в залежності від інтенсивності лазерного потоку (рис.3.4). Спостерігалася лінійна залежність з нахилом, приблизно 1, інтенсивності ФЛ від інтенсивності лазерного потоку ТСТА:4 та МТДАТА:4. Це

додатково підтверджує наявність TADF ефекту в спостереження ЦИХ досліджуваних сумішах.Спектр ЕЛ пристрою Б (рис. 3.5), не співпадає зі спектрами ФЛ шарів сумішей ТСТА:4 і m-MTDATA:4, оскільки є комбінацією ексиплексних випромінювань як TCTA:4, так і m-MTDATA:4 (рис. 2.6). експериментальні Враховуючи вимірювання виходів квантових фотолюмінесценції, ексиплексне випромінювання ТСТА:4 (PLQY = 43,8 %) було ефективнішим, ніж ексиплексне випромінювання m-MTDATA:4 (PLQY = 3,84 %). Однак спектр ЕЛ пристрою Б близький до спектру фотолюмінесценції ексиплексу m-MTDATA:4 (рис. 3.3б). Це спостереження, очевидно, можна пояснити передачею енергії від ексиплексу TCTA:4 до ексиплексу m-MTDATA:4 (рис. 3.4).

Для підтверження теорії передачі енергії від об'ємного ексиплексу ТСТА:4 до ексиплексу інтерфейсу m-MTDATA:4 у пристрої Б проведено формування та дослідження характеристик OLED на основі ексиплексів, сформованих лише з окремих сумішей m-MTDATA:4 та TCTA:4 як емісійних шарів. Були сформовані пристрої В і Д, структури яких були наступними:

ITO/m-MTDATA/TCTA/TCTA:4/4/Bphen/Ca:Al (пристрій В);

ITO/m-MTDATA/m-MTDATA:4/4/Bphen/Ca:Al (пристрій Д).

Для уникнення утворення ексиплексів, окрім необхідного, до складу пристроїв включали нелеговані шари ТСТА та/або сполуки 4. На рисунку 3.5. показано, що спектри ЕЛ цих пристроїв, отримані при різних прикладених напругах, подібні до спектрів ФЛ молекулярних сумішей ТСТА:4 і т-МТDATA:4, які демонстрували небесно-блакитний і помаранчевий кольори фотолюмінесценції відповідно (рис. 3.4 та 3.5). Максимальна інтенсивність спектру ЕЛ для пристрою В (приблизно 490 нм) спостерігалася на тій же довжині хвилі, що і спектр ЕЛ молекулярної суміші ТСТА:4 (рис. 3.5). Максимум спектра ЕЛ, що спостерігається для пристрою Д приблизно 598 нм, був зміщений в низькоенергетичну область спектру на 14 нм порівняно зі спектром ФЛ молекулярної суміші т-МТDATA:4, очевидно, через різні мехінізми збудження (оптичні/електричні). Такий зсув спектру ЕЛ в синю область порівняно з спектром ФЛ плівки ексипексної суміші пояснюється наявністю затриманої флуоресценції ексиплексу при прикладенні електричного поля [63]. Щодо пристрою В, то максимум спектра ЕЛ для пристрою спостерігається приблизно в 560 нм зі зміщенням на 38 нм порівняно з приладом Д. Це спостереження показує, що механізм ЕЛ пристрою Б (рис. 2.4) відрізняється і пояснюється передачею енергії від об'ємного ексиплексу ТСТА:4 до інтерфейсного ексиплексу m-MTDATA:4 у пристрої В, оскільки форми ЕЛ-спектрів обох пристроїв В і Д та ексиплексної суміші m-MTDATA:4 також дуже схожі. Крім того, максимальні зовнішні квантові ефективності 4,2 % і 3,2 %, що спостерігаються для пристрої В і Д, були нижчими, ніж у пристрої В (5,8 %) (Таблиця 3.2). Вихідні характеристики небесно-блакитних і помаранчевих OLED на основі ексиплексу додатково представлені на рис. 3.6 та табл. 3.2.



Рис. 3.5. Спектр ФЛ твердої плівки сумішей ТСТА:4 і m-MTDATA:4 та спектри ЕЛ приладів Б, В і Д (при прикладеній напрузі від 4 до 10 В).

Як показано на рис. 3.6 пристрої А і Б показали низьку напругу включення (Von) 3,5 і 4,5 В. Підбір функціональних шарів та розроблена архітектура пристрою забезпечують ефективну інжекцію носіїв заряду, як наслідок - низькі напруги включення. Максимальна яскравість пристрою А не досягає 3000 кд/м², у той час як для пристрою Б вона була понад 6000 кд/м² (рис. 3.6).



Рис. 3.6. Вольт-амперна та вольт-яскавісна характеристики досліджуваних пристроїв.

Значення струмової ефективності, енергоефективності та інші параметри розроблених пристроїв показані в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Пристрій	Напруга вкл., В	Макс. яскравість, кд/м ²	Макс. струмова ефективність, кд/А	Макс. енерго- ефективність, лм/Вт	Макс. зовнішня квантова ефективність, %	Спад ефективності, %
А	3.5	2515	7.7	5.4	2.0	28
Б	4.5	6260	13.48	8.1	5.8	38
В	3.2	3600	9.9	8.8	4.2	52
Д	2.5	1570	5.5	5.3	3.2	61

Електрофізичні параметри сформованих гетероструктур

Пристрій Б на основі комбінації двох ексипексів показав набагато більший максимальний EQE, ніж пристрій А за тієї самої яскравості. Максимальна квантова ефективність 2,0% і 5,8% спостерігалася для пристроїв А і Б відповідно. СІЕ колірні координати для пристроїв А і Б становлять відповідно (0,17, 0,28) і (0,40, 0,52).

Конструктивно-технологічне рішення поєднання двох типів ексиплексів в одній структурі дозволило отримати високі значення вихідних парамерів розроблених пристроїв, не типових для флуоресцентних матеріалів, застосованих у структурі в якості емісійних шарів. Технологічний спосіб отримання ексиплексів забезпечив можливість реалізації термоактивованої затриманої флуоресценції без використання TADF сполук.

3.2. Розроблення повноколірної світловипромінювальної гетероструктури на основі багатоканальної емісії.

Наступним технологічним підходом параметрів покращення світловипромінювальних гетероструктур, запропонованим v роботі. € імплементація ексиплексів як однієї зі складових багатоканальної емісії повноколірних OLED (WOLED). Зручним способом підвищення ефективності пристрою є використання емітерів із довготриваючою флуоресценцією чи реалізація мідмолекулярної затриманої флуоресценції (DF). RISC може виникати не тільки між T1 і S1, але також між вищими триплетним (Tn, $n \ge 2$) та синглетними станами (Sm, m ≥ 1). Сполуки, що дозволяють задіяння триплетів у випромінювальну рекомбінацію через триплет-синглетний RISC верхнього рівня, використовуються як емітери, так і хости у виготовленні ефективних OLED із зовнішньою квантовою ефективністю (EQE) вище 5%, що є теоретичною межею ЕQE для електролюмінесцентних пристроїв на основі емітерів, які демонструють швидку флуоресценцію [40-43].

Для реалізації повноколірної світловипромінювальної гетероструктури була обрана новосинтезована донорно-акцепторна сполука PyPhDMAC, яка характеризувалася найвищим квантовим виходом фотолюмінесценції плівки та наявним ефектом TADF. Сполука PyPhDMAC використовувалася для виготовлення нелегованих та ексиплексних OLED на її основі. Розроблено два типи структур та комбіновану світловипромінювальну гетероструктуру з багатоканальною емісією (рис. 3.7): A:ITO/CuI(8нм)/TPD(40нм)/PyPhDMAC(20нм)/TSPO1(4нм)/TPBi(40нм)/Ca (50нм)/ Al(200нм)

B:ITO/CuI(8нм)/m-TDATA(40нм)/PyPhDMAC(20нм)/TSPO1(4нм)/TPBi(40 нм)/ Ca (50нм)/ Al(200нм)

C:ITO/CuI(8нм)/m-MTDATA(40нм)/PyPhDMAC(20нм)/TSPO1(4нм)/m-MTDATA(40 нм)/ TSPO1(4нм)/TPBi(40 нм)/ Ca (50 нм)/ Al(200нм)



Рис. 3.7. Принципова енергетична діаграма пристрою C (а) та діаграма колірності приладів А–С (б).

Пристрої А–С були виготовлені шляхом поетапного осадження дірково- та електронно-транспортних шарів, органічних емісійних шарів і металевих електродів на попередньо очищену скляну підкладку з покриттям ІТО у вакуумі

10⁻⁵ Torr. CuI використовували як дірково-інжекційний шар, та а TPD (N,N'біс(3-метилфеніл)-N,N'-дифенілбензидин) — як дірково-транспортний шар. (2,2',2"-(1,3,5-бензинтриіл)-трис(1-феніл-1-Н-бензімідазол)) TPBi TSPO1 (дифеніл-[4-(трифенілсиліл)феніл]фосфіноксид) використовувалися ЯК електронно-транспортний та екситонно-блокуючий шари відповідно. Як катод використовувався шар Са, покритий шаром алюмінію (Al) товщиною 200 нм. Активна площа отриманих пристроїв становила 2*3 мм². Залежності густини струму від напруги та яскравісні характеристики вимірювалися за допомогою напівпровідникового аналізатора параметрів HP4145A. Спектри електролюмінесценції (ЕЛ) записували за допомогою спектрометра Ocean Optics USB2000.



Рис. 3.8. Спектри електролюмінесценції приладів A (a), B (б) і C (в) при різних напругах (17, 20 і 22 В).

Як показано на рис. 3.8, довжини хвиль максимумів випромінювання пристрою A розташовані в діапазоні 440–480 нм, що є близьким до спектру фотолюмінесценції твердотільної плівки РуРhDMAC. Це спостереження підтверджує рекомбінацію екситонів в емісійному шарі. Як можна зауважити, спектри електролюмінесценції є стабільними в широкому діапазоні керуючих напруг, що підтверджує тим самим хорошу стабільність колірності пристрою (рис. 3.8).



Рис. 3.9. Спектри електролюмінесценції приладів А, В і С.

Емісійний канал TADF в пристрої А від T₂ до S₁ домінує над безвипромінювальним гасінням «гарячих» екситонів, що призводить до зовнішньої квантової ефективності небесно-блакитного OLED, яка становить 3,7% (табл. 3.3). З урахуванням результатів дослідження електрохімічних та фотофізичних властивостей сполуки **PvPhDMAC** було сформовано 4,4',4"-трис[феніл(м-толіл)аміно]трифеніламін OLED. ексиплексний (m-МТДАТА) використовувався як донорна складова для PyPhDMAC, акцептора ексиплексу. Різниця в енергії НОМО m-MTDATA та PyPhDMAC становить 0,24 eB, тоді як для рівнів LUMO – 0,28 eB (рис. 3.7). На рис. 3.9 показано часи загасання фотолюмінесценції ексиплексного випромінювання PyPhDMAC і m-МТДАТА, значення яких є більшими значень часів загасання твердих плівок РуРhDMAC або m-MTDATA. Через неузгодженість енергетичних рівнів LUMO та НОМО на межі розділу шарів m-MTDATA та РуРhDMAC відбувається перехресний зв'язок носіїв заряду, внаслідок чого спостерігається інтенсивне широке ексиплексне випромінювання в області 500–750 нм (рис. 3.10). Спектр емісії ексиплексної суміші m-MTDATA та РуРhDMAC ширший і має зсув у низькоенергетичну область спектру порівняно зі спектрами фотолюмінесценції твердих плівок РуРhDMAC або m-MTDATA (рис. 3.10).



Рис. 3.10. Спектри фотолюмінесценції (а) та часи загасання ФЛ (б) твердих плівок молекулярної суміші РуРhDMAC і m-MTDATA, PyPhDMAC і m-MTDATA.

Для виготовлення ефективного WOLED використовувалася техніка комбінування основних трьох кольорів. Повноколірний WOLED був реалізований шляхом одночасного поєднання власного випромінювання та ексиплексного випромінювання в багатоканальній емісії всієї гетероструктури.

T (2 2
Гаопиня	· イ イ
гаолици	

Вихідні параметри пристроїв А-С

Пристрій	Напруга вкл., В	Макс. яскравість, кд/м ²	Макс. струмова ефективність, кд/А	Макс. енерго ефективність, лм/Вт	Макс. зовнішня квантова ефективність, %	Макс. довжина хвилі емісії, нм	СЕ 1976 (и,v)
А	6.0	9900	6.1	2.3	3.7	482	(0.134;0.391)
В	5.8	31200	15.7	6.5	6.9	517	(0.121;0.478)
С	5.7	35370	16.1	6.9	9.8	425/480 /519	(0.151;0.441)

Оскільки сполука PyPhDMAC продемонструвала хорошу продуктивність у нелегованому вигляді небесно-блакитних OLED та ексиплексноутворювальні властивності в пристрої з жовто-зеленим ексиплексним випромінюванням, в роботі реалізована концепція стоврення повнокольорового WOLED.

Додатково тонкий шар m-MTDATA використовувався для отримання синього випромінювання багатошарової гетероструктури. Шари PyPhDMAC і m-MTDATA були розділені шаром TSPO1 в пристрої для розділення екситонів у двох емісійних шарах. Другий тонкий шар TSPO1 товщиною 4 нм використовувася в багатоемісійній структурі для розділення зони рекомбінації. В результаті спроектована структура пристрою C дозволила отримати зони рекомбінації екситонів з трьох емітерних зон : темно-синю емісію m-MTDATA, небесно-блакитну TADF емісію новосинтезованої сполуки PyPhDMAC і жовтозелену ексиплексну емітерну інтерфейсну емісію.



Рис. 3.11. Характеристики залежності густини струму та яскравості від напруги зі світлинами пристроїв А–С (а, с та е відповідно), а також залежності яскравості, струмової ефективності, зовнішньої квантової ефективності від яскравості та енергоефективності від напруги живлення.

Значення зовнішньої квантової ефективності для небесно-блакитного OLED (пристрій A) з одним емісійним шаром, для зелено-жовтого OLED (пристрій B) на основі випромінювання ексиплексу з 4,4',4"-трис[феніл(м-толіл)аміно]трифеніламін (MTDATA) і для білого (комбінованого) OLED

(пристрій С) становить 3,7, 6,9 і 9,8% відповідно. Застосовані конструктивнотехнологічні рішення побудови повноколірного пристрою на основі новосинтезованої реалізувати сполуки дозволили поєднання внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного ефекту TADF В одній гетероструктурі, а також поєднати його з флуоресцентним високоенергетичним випромінюванням, забезпечити високу яскравість та ефективність пристрою. Слід зауважити, що параметри розробленого WOLED відповідають значенням кращих європейських аналогів для повноколірних органічних пристроїв.

3.3. Розроблення високоефективного повноколірного OLED ексиплексного типу на основі новосинтезованої сполуки.

В роботі продемонстровано конструктивне рішення, а саме використання ексиплексної складової як матриці для підвищення ефективності флуоресцентної компоненти. Для реалізації передачі енергії від ексиплексної матриці до червоного флуоресцентного емітера було використано підхід інтерфейсної технології. Ексиплекс DPNC/BCP (рис. 3.12) є високоефективним емітером жовтого кольору з максимумом ЕЛ в області 490–520 нм (рис. 3.12).



Рис. 3.12. Нормований спектр поглинання тонкої твердотільної плівки СТQTC, спектр фотолюмінесценції тонкої плівки ексиплексу DPNC:BCP та спектр електролюмінесценції ексиплексного OLED (ITO/CuI/DPNC:BCP/Ca/Al).

Утворення ексиплексу можна пояснити високими енергетичними бар'єрами як для електронних, так і для діркових носіїв заряду на інтерфейсі DPNC/BCP. Пристрій на основі емітера СТОТС, допованого в ексиплекс DPNC/BCP, сформовано методом контрольованого об'ємного осадження амбіполярної матриці DPNC та емітера CTQTC з пошаром осадженням ВСР як акцепторної складової ексиплексу та ЯК електронно-транспортного шару: ITO/CuI/DPNC:CTQTC(15%)/BCP/Ca/Al (рис. 3.13). Схема показує очікуваний принцип роботи пристрою D (рис.3.14). Спектр електролюмінесценції пристрою D, що містить спільно нанесений емісійний шар DPNC:BCP і CTQTC (рис. 3.13), відповідає спектру фотолюмінесценції емітера, що вказує на ефективну резонансну передачу енергії між ексиплексним хостом і СТОТС за допомогою механізму Ферстера (FRET).



Рис. 3.13. Принципова енергетична діаграма (всередині) та спектр електролюмінесценції приладу D.

Зовнішня квантова ефективність легованого пристрою у півтора рази вища порівняно з нелегованим пристроєм (табл. 3.4). Як видно з рис. 3.14, стан S1 ексиплексу DPNC:BCP (2,38 eB) знаходиться в тісному резонансі зі станом S1 емітера CTQTC (2,13 eB), що задовольняє умови для ефективного FRET. Стан T1 ексиплексу DPNC:BCP майже вироджений із станом S1, що забезпечує фон

для ефективного зворотного міжсистемного перенесення енергії (rISC) між станами T1 та S1 ексиплексу. Власне, цей канал RISC дозволяє залучати триплетні екситони до процесу випромінювальної рекомбінації пристрою, що сприяє підвищенню його загальної ефективності в порівнянні з нелегованим пристроєм. Порівняльний аналіз основних параметрів приладів C і D (табл. 3.4) свідчить про значне покращення не тільки значення EQE для пристрою D, а також значне підвищення яскравості (>20 000 кд/м²) та струмову ефективність (5,8 Кд/А).



* Енергії S1 і стани T1 ВСР взяті з посилань. [77,78], енергія S1 DPNC взята з зітератури [64]. Усі енергії були оцінені за початковими значеннями відповідних спектрів флуоресценції (S1) і фосфоресценції (T1).

Рис. 3.14. Схема формування ексиплексу DPNC:BCP та прогнозовані шляхи FRET в легованому пристрої D (ITO/CuI/DPNC:CTQTC(15%)/BCP/Ca/Al).

Щоб підтвердити гіпотезу про ефективну передачу енергії між ексиплексом DPNC/BCP емітером CTQTC, сформовано пристрій E та було (ITO/DPNC:CTQTC(15%)/TmPyPB/Ca/Al), в якому шар ВСР було замінено на електронно-транспортний шар TmPyPB, який не утворює ексиплекс із сполукою DPNC. Ефективність пристрою Е є проміжною між пристроями C і D, але ближче до нелегованого пристрою С (4,5% та 5,1% для пристроїв С і Е відповідно). Спектр електролюмінесценції пристрою Е в основному такий же, як і для пристроїв С і D. Це означає, що матеріал ТтРуРВ демонструє лише незначно кращі електронно-транспортні властивості порівняно з сполукою ВСР. Однак основним джерелом високої ефективності пристрою D є процес FRET між

ексиплексом DPNC/BCP і емітером СТQTC, що залучає триплетні стани ексиплексу через канал RISC. Це конструктивне рішення для новосинтезованої флуоресцентної сполуки CTQTC дозволило отримати значне підвищення ефективності та яскравості пристрою поза межами теоретичних значень для флуоресцентних пристроїв.

Висновки до розділу 3

ексиплексні властивості 1. Вивчено новосинтезованих сполук, які використовуються як акцепторні компоненти для комерційних донорних матеріалів з метою формування пошарових та композитних ексиплексів. Розроблено нові методи формування гетероструктур з багатоканальною емісією, які включають перенесення енергії від одного об'ємного ексиплексу до інтерфейсного ексиплексу, ЩО дозволяє оптимізувати механізми світловипромінювання, збільшити квантову ефективність і розширити спектр випромінювання більш ефективних органічних електронних пристроїв з покращеними характеристиками стабільності та енергоефективності.

2. Розроблено новий дизайн та технологічні підходи для формування повноколірної світловипромінювальної гетероструктури на основі багатоканальної емісії. Шя структура поєднує флуоресцентне, внутрішньомолекулярне та міжмолекулярне TADF випромінювання, що дозволяє досягти ефективного широкоспектрального світловипромінювання. Технологічний підхід включає інтеграцію різних типів емісії в одній гетероструктурі, що оптимізує використання енергії та покращує квантову ефективність пристроїв з яскравістю свічення більше 10 000 кд/м² та зовнішньою квантовою ефективністю понад 9 %.

3. Показана технологічна реалізація перенесення енергії від ексиплексного господаря до флуоресцентної домішки, що дозволило підвищити квантову ефективність з 4,5% до 7% завдяки оптимальному використанню енергії, що генерується на ексиплексному інтерфейсі. Цей підхід забезпечує кращу стабільність випромінювання та зменшення деградації матеріалів. Крім того,

перенесення енергії дозволяє оптимізувати електричні характеристики пристроїв, підвищуючи їх енергоефективність (яскравість до 20 000 кд/м², зовнішній квантовий вихід 7% та струмова ефективність 5,8 кд/А) і довговічність, а також надає гнучкість у дизайні гетероструктур для досягнення високої ефективності та функціональності органічних електронних пристроїв.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ПОВНОКОЛІРНОГО OLED 3 БАГАТОКАНАЛЬНОЮ TADF EMICIЄЮ В УМОВАХ ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

Четвертий розділ дисертації присвячено дослідженню багатоканальної емісії в органічних світлодіодах (OLED), які працюють на основі механізмів затриманої флуоресценції (TADF). Основну увагу зосереджено на вивченні внутрішньо- та міжмолекулярного TADF, зокрема в умовах парамагнітного резонансу, що дозволяє глибше зрозуміти спінозалежні процеси енергії збудження та рекомбінації [5*]. Отримані результати стали основою для оптимізації архітектури OLED-пристроїв, забезпечивши покращення яскравості, стабільності та зовнішньої квантової ефективності. Зокрема, в результаті реалізації комбінованого механізму TADF і ексиплексного випромінювання на базі однієї сполуки вдалося отримати повноколірні OLED теплого білого кольору з високими електрофізичними параметрами даної структури [11*].

4.1. Дослідження електролюмінесценції внутрішньо- та міжмолекулярного TADF-OLED в умовах парамагнітного резонансу.

Один з найважливіших параметрів наявності термоактивованої затриманої флуоресценції — це різниця значень енергій положень триплетного T_1 та синглетного S_1 рівнів ΔE_{ST} , що переважно визначається орбітальним перекриванням між найвищою зайнятою молекулярною орбіталлю (НОМО) і найнижчою незайнятою молекулярною орбіталлю (LUMO) електронів і дірок. Стратегія досягнення малого ΔE_{ST} полягає в розробці молекул, які мають просторово розділені рівні НОМО та LUMO. Це досягається в молекулах із закрученим донорним і акцепторним фрагментами, що утворюють стани внутрішньомолекулярного перенесення заряду (СТ) [64,65], або у відповідних комбінаціях окремих донорних і акцепторних молекул, що утворюють міжмолекулярні ексиплексні стани [63, 66–69]. Ступінь свободи обертання (spindegree of freedom) впливає на швидкість забороненого переходу RISC першого порядку в робочих TADF OLED. Оскільки новосинтезована сполука pCNBCzoCF3 володіє як внутрішньо-, так і міжмолекулярними станами перенесення енергії, дана сполука була досліджена як емітерна складова для повноколірних пристроїв.

У даному розділі досліджуються характеристики TADF в архітектурі теплих білих OLED на основі випромінювання від «чистої» pCNBCzoCF3 сполуки та пристроїв на її основі, а також емісії ексиплексних станів, утворених між pCNBCzoCF3 і m-MTDATA. Крім того, розраховані властивості залучених триплетних станів, які беруть участь у механізмі RISC для обох типів гетероструктур, із використанням електролюмінесцентного парамагнітного резонансу (ELDMR) для електрогенерації.

На рисунку 4.1 показані хімічні формули досліджуваних сполук pCNBCzoCF3 і m-MTDATA, які використовувалися в якості емісійних шарів, тоді як ТСТА (трис(4-карбазоїл-9-ілфеніл)амін) і ВСР (2,9-диметил-4,7-дифеніл-1,10-фенантролін) використовувалися як функціональні транспортні шари. На рис. 4.16 показано відповідну структуру пристрою OLED. Оксид індію-олова (ITO) використовувався як Ca/Al Полі(3,4анод. а як катод. етилендіокситіофен):полістирол-(PEDOT: PSS) і ВСР використовувалися як дірково- та електронно-транспортні шари відповідно. Для дослідження сформовано два види гетероструктур з різним вибором матеріалів для емісійного шару. Перший тип пристрою побудований на основі TCTA і pCNBCzoCF3 як емісійного шару (рис. 4.1б). У цьому випадку екситони утворюються на pCNBCzoCF3, що призводить до небесно-блакитного випромінювання, як показано на спектрах електро- та фотолюмінесценції (рис.4.1). Майже ідентичні спектри фото- та електролюмінесценції означають, що між ТСТА та рСNBCzoCF3 не відбувається утворення ексиплексу. Натомість ТСТА використовується як додатковий транспортний шар, що підвищує ефективність пристрою. Для другого типу пристроїв емісійний шар складається з m-MTDATA та pCNBCzoCF3 (рис. 4.1в).



Рис. 4.1. а) Хімічні структури молекул, застосованих для формування структур. б) Структура пристрою та енергетична діаграма досліджуваних OLED. в) Спектри ЕЛ обох типів пристроїв і відповідні спектри ФЛ.

Для m-MTDATA:pCNBCzoCF3 ексиплексного пристрою наявне чітке зміщення спектру електролюмінесценції в червону область спектру порівняно зі спектром фотолюмінесценції чистих m-MTDATA або pCNBCzoCF3 сполук (рис.4.1в). Ідентичне зміщення спектру спостерігається для плівок суміші m-MTDATA:pCNBCzoCF3, що експериментально доводить утворення ексиплексного стану і, як наслідок, помаранчеву емісію гетероструктури. Отриманий спектр електролюмінесценції (чорний) збігається зі спектром ФЛ чистої pCNBCzoCF3 сполуки. Для підвищення ефективності пристрою був використаний внутрішньомолекулярний TADF емітер як одним зі складових для ексиплексного емітера [67].

В роботі проводилось детальне дослідження характеристик TADF сполуки pCNBCzoCF3, а також дослідження чутливості до спіну даної сполуки (spinsensitive measurements), а саме електролюмінесцентний парамагнітний резонанс (ELDMR). Дані вимірювання дозволяють дослідити властивості триплетних станів, які беруть участь у механізмах генерації світла приладів, а температурна залежність показує енергію активації TADF [66-69]. Ідея експериментального дослідження ELDMR полягає в дослідженні електролюмінесценції, одночасно застосовуючи статичне магнітне поле В, яке індукує зеєманівське розщеплення триплетних станів. Застосовуючи резонансні мікрохвилі, виконується наступна умова резонансу [30]:

$$hv_{MW} = g\mu_B \Delta m_s \pm D\left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) \tag{4.1}$$

, де h — постійна Планка, vMW— мікрохвильова частота, g = 2,002 – gфактор спінової системи, μ B (μ _B) – магнетон Бора, Δ ms = 1– допустима зміна магнітного квантового числа, D — диполярна взаємодія, а θ кут між напрямком зовнішнього магнітного поля і вектором, що з'єднує два спіни триплетного стану.

Вісь магнітного поля зміщена так, що піки резонансу при $B = B_0$ зосереджені навколо B-B₀. При вимірюванні масштабування лівої та правої осі було вибрано таким чином, щоб форму обох спектрів можна було правильно порівняти. Під дією струму ј відбувається емісія OLED, інтенсивність свічення якого вимірюється за допомогою фотодетектора, розміщеного безпосередньо навпроти OLED. Нахил $\Delta I_P / \Delta j$ пропорційний зовнішній квантовій ефективності (EQE). Для пристрою на основі TADF EQE експоненціально залежить від енергії активації E_A та від зворотної теплової енергії 1/kT.



Рис. 4.2. Спектри електролюмінесцентного магнітного резонансу (ELDMR) пристрою на основі pCNBCzoCF3 та пристрою на основі ексиплексу, записані при 245 К (а, б) Інтенсивність випромінювання OLED (IP) в залежності від густини струму пристрою (j) для різних температур (в) та графік Арреніуса нахилів кривих IP–j та інтегрованих спектрів ELDMR (г).

Під час вимірювання ELDMR застосовуються мікрохвилі з фіксованою частотою vMW = 8 ГГц при зміні магнітного поля В. Під час цієї розгортки виявляється мікрохвильова зміна електролюмінесценції Δ EL. Спектри ELDMR для OLED на основі випромінювання pCNBCzoCF3 та випромінювання ексиплексу (змішаний шар 1:1) представлені на рисунку 4.2,а. В обох випадках у резонансі спостерігається зміна електролюмінесценції. Інтенсивність сигналів різна, але форма лінії майже однакова. Походження цих сигналів показано на малюнку 4.2,6. За резонансних умов рівняння швидкості, які описують взаємодію між триплетними зміну швидкості RISC і, як наслідок, зміну

електролюмінесценції. Дипольна взаємодія D знімає виродження між триплетними станами з ms = 0 i ms = \pm 1 при B = 0, що призводить до двох резонансних переходів при різних магнітних полях. Якщо значення дипольної взаємодії мале, ці два магнітні поля дуже близькі. Якщо молекули також випадково орієнтовані, відповідні резонансні криві перекриваються і виглядають як єдиний розширений пік. Відповідна ширина лінії є мірою сили дипольної взаємодії D. Toчне значення не може бути отримано виключно з ширини лінії, оскільки інші механізми поширення вносять свій внесок, наприклад, такі механізми, як надтонкі взаємодії з сусідніми ядрами. Натомість повну ширину на половині максимуму (FWHM) можна розглядати як верхню межу для 2D. Ця оцінка дозволяє розрахувати нижню межу для ступеня триплетної хвильової функції, тобто відстань г_{е-h} між електроном і діркою, що утворюють триплетний стан:

$$r_{e-h}[nm] = \sqrt[3]{\frac{2.785}{D[mT]}}nm$$
(4.2)

Зі співвідношення можна отримати r_{e-h} в одиницях нм, використовуючи D в одиницях мТ. 3 FWHM = 3 мТл спектрів ELDMR, показаних на рисунку За, можна знайти 2D \leq 3 мТл, і розрахувати $r_{e-h} \geq$ 1,2 нм. Такі значення відповідають делокалізованим триплетним станам, де відстань між електроном і діркою велика. Навпаки, сильно локалізовані молекулярні триплетні екситони, які, як вважається, беруть участь у випромінюванні TADF [71], демонструють чіткі ширші спектри за рахунок близької електрон-діркової відстані і, отже, сильну дипольну взаємодію D [72-73]. Однак такі молекулярні триплети не спостерігаються в досліджуваних системах. Отже, вузька ширина лінії ELDMR відповідає очікуванням для триплетних станів та перенесення енергії (СТ). Для гетероструктури на основі випромінювання pCNBCzoCF3 значення відповідає триплету 3CT, делокалізованому між акцепторними і донорним фрагментами сполуки pCNBCzoCF3.

Для пристрою на основі ексиплексу значення відповідає триплету 3LExc, утвореному між електроном, локалізованим на сполуці pCNBCzoCF3, і діркою,

локалізованою на m-MTDATA. Разюча подібність двох сигналів свідчить про майже однакову делокалізацію хвильової функції в обох випадках: досліджується делокалізований триплетний екситон, який охоплює різні частини однієї молекули або навіть двох суміжних, але окремих молекул. Щоб дослідити характер TADF обох типів пристроїв, проведені дослідження спектрів ELDMR в залежності від температури (рис. 4.2). В обох випадках форма сигналу інтенсивність залишається однаковою, a зменшується зi зниженням температури. Ця тенденція суперечить тому, що зазвичай спостерігається в експериментах з магнітним резонансом, де нижчі температури дають більшу інтенсивність сигналу через більшу спінову поляризацію. Отже, теплова реакція спектрів ELDMR відповідає енергії активації термоактивованої сповільненої флуоресценції:

$$\Delta^{EL}/_{EL} \sim \exp(\frac{E_A}{k_B T}) \tag{4.3}$$

Завдяки цьому зв'язку залежності ELDMR від температури її можна використовувати як показник для оцінки енергії активації TADF незалежно від характеристик пристрою [72,73]. Кількісний аналіз інтенсивності сигналу можна здійснити за допомогою графіка Арреніуса, який дозволяє отримати енергію активації E_A досліджуваного ефекту, як показано на рисунку 3d. Для пристрою на основі сполуки pCNBCzoCF3 енергія активації становить 37,3 ± 6,2 меB, а для OLED на основі ексиплексу становить 33 ± 10 меB. Обидва типи гетероструктур дають E_A в діапазоні теплових енергії k_BT , яка співмірна з типовими TADF емітерами. Отже, наведені значення є оцінкою для значення відстані синглеттриплетного положення ΔE_{ST} .

Точна температурна залежність зовнішньої квантової ефективності (EQE) TADF OLED є нетривіальною [74,75], однак, у наближенні першого порядку вона є співмірною з енергією активації Е_A відповідно співвідношенню:

$$EQE \sim \exp(\frac{-E_A}{k_B T}) \tag{4.4}$$

Схематичне зображення показано на вставці рисунка 4.2, в. OLED приводиться в дію струмом J, а фотостум IP фіксується за допомогою фотодіода, розміщеного безпосередньо перед OLED. Для того, щоб виділити ефекти TADF від температурної залежності стрибкоподібного транспортного механізму в органічних напівпровідниках, на рисунку 4.2.в, нанесено графік залежності фотоструму IP від густини струму J. Отримані криві дають лінійну залежність. Нахил Δ IP/ Δ j пропорційний EQE пристрою. Таким чином, кількісний аналіз температурної залежності цих нахилів еквівалентний аналізу самої зовнішньої квантової ефективності. Графік Арреніуса дозволяє визначити відповідну енергію активації 44,5 ± 6,5 меВ для пристрою на основі ексиплексу, що трохи вище, ніж значення 33 ± 10 меВ, отримане за допомогою ELDMR, але все ще входить в межі експериментальних похибок. Загалом отримане значення знаходиться в діапазоні теплової енергії, що підтверджує характер TADF ексиплексного стану між pCNBCzoCF3 та m-MTDATA сполуками.



Рис. 4.3. Енергетичні діаграми шляхів заселення в пристроях при прикладеній напрузі.

У пристрої на основі pCNBCzoCF3 (рис. 4.3а) вільні заряди заповнюють синглетні рівні та триплетні рівні сполуки pCNBCzoCF3. Випромінювання походить від синглета CT через швидку флуоресценцію (PF) та через сповільнену флуоресценцію (DF) після RISC від триплету CT до синглета CT.

У пристрої на основі ексиплексу (рис. 4.36) вільні заряди заповнюють синглети та триплети в ексиплексному стані, але певною мірою локалізуються на pCNBCzoCF3. Випромінювання походить від ексиплексного синглета через швидку флуоресценцію та через уповільнену флуоресценцію після RISC від ексиплексного триплету. Синглети на pCNBCzoCF3 розпадаються або радіаційно, або піддаються СТ до ексиплексного синглету. Триплети на pCNBCzoCF3 піддаються RISC для утворення синглетів або піддаються СТ до ексиплексних триплетів. Енергії активації процесів RISC визначаються з температурно залежних спектрів ELDMR. Випромінювання сполуки т-MTDATA не спостерігалося.

Найважливіші процеси для пристрою на основі pCNBCzoCF3 узагальнено на рис. 4.3. Інжекційні заряди заповнюють синглетні та триплетні стани СТ у співвідношенні 1:3. Синглети радіаційно розпадаються, забезпечуючи швидку флуоресценцію, тоді як триплети піддаються RISC, що призводить до затриманої флуоресценції. Обидва процеси дають небесно-блакитний спектр випромінювання pCNBCzoCF3. Виявлено, що триплет, який бере участь у RISC, триплетом СТ, визначено ELDMR. Локальні € ЯК 3 триплети, які характеризуються широкими спектрами магнітного резонансу, як виявлено в PLDMR, не з'являються в ELDMR і тому не відіграють ролі у випадку електролюмінесценції. Енергія активації процесу RISC знаходиться в діапазоні теплової енергії, що доводить, що pCNBCzoCF3 демонструє TADF. Усі задіяні процеси для пристрою на основі ексиплексу показані на рисунку 4.3, б. Більшість зарядів заповнює синглетний і триплетний ексиплексні стани. Синглети радіаційно розпадаються через швидку флуоресценцію, тоді як триплети піддаються RISC, що призводить до сповільненої флуоресценції. Ці процеси відповідають за помаранчеве випромінювання. Триплет, який бере участь у RISC, був ідентифікований як ексиплексний триплет за допомогою досліджень ELDMR.

Енергія активації процесу RISC близька до теплової енергії, що показує, що ексиплекс демонструє TADF, як і сама сполука pCNBCzoCF3. Спектр

електролюмінесценції пристрою на основі ексиплексу демонструє плече, що вказує на додаткову кількість СТ синглетів і триплетів pCNBCzoCF3. Синглети можуть радіаційно розпадатися, що спостерігається як плече в спектрі електролюмінесценції, але також можуть піддаватися перенесенню енергії (СТ) ексиплексного синглету. Триплети на pCNBCzoCF3 можуть піддаватися перенесенню енергії (СТ) до ексиплексного триплету або RISC до СТ синглету pCNBCzoCF3.

4.2. Технологічно-конструктивне поєднання TADF- і ексиплексного випромінювання для створення ефективних «тепло-білих» OLED.

На основі проведених досліджень у роботі запропоновано і реалізовано конструкторсько-технологічний спосіб поєднання двох каналів затриманої флуоресценції в гетероструктурі теплого білого кольору емісії з високими показниками ефективності на основі новосинтезованої амбіполярної донорноакцепторної сполуки pCNBCzoCF3. Представлено виготовлені три типи OLED з використанням технології термовакуумного осадження шарів органічних напівпровідників і металевих електродів на попередньо очищену скляну підкладку, покриту ITO при вакуумі 10⁻⁵ Торр:

- A) ITO/CuI/TCTA/pCNBCzoCF3/BCP/Ca:Al
- B) ITO/CuI/m-MTDATA/pCNBCzoCF3/BCP/Ca:Al
- C) ITO/CuI/TCTA/pCNBCzoCF3/m-MTDATA/pCNBCzoCF3/BCP/Ca:Al

Пристрої були виготовлені шляхом поетапного осадження різних органічних шарів та металічних електродів. Хімічні структури органічних сполук, які використовуються для виготовлення пристроїв А–С, представлені на рис. 3.4. СиІ використовувався як дірково-інжекційний шар, Трис(4-карбазоїл-9ілфеніл)амін (ТСТА) і 4,4',4"-трис[феніл(м-толіл)аміно]трифеніламін (m-MTDATA) використовувалися як дірково-транспортні шари, а pCNBCzoCF3 використовувався як TADF матеріал, тоді як 2,9-диметил-4,7-дифеніл-1,10фенантролін (BCP) був використаний в гетероструктурі як електроннотранспортний шар.



Рис. 4.4. Молекулярна структура використаних сполук для формування пристроїв A,B,C.

Усі функціональні шари були використані для забезпечення оптимальної архітектури пристрою та перенесення носіїв заряду в емісійний шар.

Для дослідження спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) та абсорбції тонких плівок, сформованих методом термовакуумного осадження, було використано спектрофлуориметр Edinburgh Instruments FLS980 і спектрометр PerkinElmer Lambda відповідно. Для отримання спектрів фосфоресценції проводились дослідження спектрів фотолюмінесценції при 77 К із часом затримки понад 50 мс. Для дослідження часів загасання фотолюмінесценції та залежності фотолюмінесценції від інтенсивності лазерного потоку при кімнатній температурі використовувався спектрометр Edinburgh Instruments FLS980 і Лазер РісоQuant LDH-D-C-375 (довжина хвилі 374 нм).

Спектри абсорбції та фотолюмінесценції досліджуваної сполуки показані на рис. 4.5. Сполука характеризується абсорбцією в УФ області спектру та емісією в синьо-зеленій області спектру. З досліджених спектрів фотолюмінесценції та фосфоресценції експериментально розраховані значення положення першого синглетного та першого триплетного рівнів.



Рис. 4.5. Спектри поглинання, фотолюмінесценції та фосфоресценції плівок досліджуваної сполуки.

Як можна спостерігати з рис. 4.5, як спектри фотолюмінесценції, так і спектри фосфоресценції твердотільної плівки сполуки pCNBCzoCF3 характеризуються майже однаковими положеннями максимумів спектрів.



Рис. 4.6. Криві загасання фотолюмінесценції вакуумноосадженого шару pCNBCzoCF3 в наносекундних часових діапазонах (вставка): залежність інтенсивності ФЛ шару pCNBCzoCF3 від інтенсивності лазерного променя (вставка: спектри ФЛ, записані при різній потужності збудження).

Максимум ФЛ відповідає на 477,0 нм (червона крива), тоді як вібронна підсмуга з найвищою енергією в спектрі фосфоресценції (ліве плече на зеленій кривій) з'являється на 479,0 нм. Ці значення відповідають значенню ΔE_{ST} лише 0,011 еВ, що є сприятливим для ефективного випромінювання TADF природи даною сполукою.

TADF випромінювання pCNBCzoCF3 була підтверджена Природа вимірюванням часів загасання фотолюмінесценції чистої плівки pCNBCzoCF3 експоненціальний (рис. 4.6). Подвійний закон для кривої спадання фотолюмінесценції сполуки pCNBCzoCF3 (χ^2 =1,157) відповідає наступному A+B1exp(-t/ τ 1)+B2exp(-t/ τ 2). Відповідні рівнянню: часи загасання фотолюмінесценції: $\tau_1 = 17,36$ нс (83 %) та $\tau_2 = 503$ нс (17 %). Друга компонента (τ_2) набагато коротша, ніж 8,12 мкс, виміряна раніше для розчину сполуки pCNBCzoCF3 у толуолі. Більш затриману компоненту часів загасання можна визначити двома ефектами: через триплет-триплетну анігіляцію чи через ефект ТАDF. Проте, зважаючи на лінійні залежності інтенсивності фотолюмінесценції від потужності лазерного потоку з нахилом прибизно 1 (рис. 4.6), процес можна віднести до зворотного міжсистемного перехресного переходу (RISC), що підтверджує природу TADF випромінювання pCNBCzoCF3.

Розроблені енергетичні діаграми на основі новосинтезованої сполуки представлені на рис 4.7. Спектр електролюмінесценції пристрою A співпадає зі спектром фотолюмінесценції осадженої плівки pCNBCzoCF3 (рис. 4.8). Це спостереження свідчить про відсутність випромінювання ексиплексного типу інтерфейсів з дірково- та електронно-транспортними шарами TCTA/pCNBCzoCF3 та pCNBCzoCF3/BCP.



Рис. 4.7. Енергетичні діаграми розроблених пристроїв А,В,С.

Пристрій А характеризується відносно низькою напругою включення — всього 3,4 В. Максимальна зовнішня квантова ефективність, енергоефективність та струмова ефективність складають 6,2 %, 7,75 лм Вт⁻¹ і 15,3 кд А⁻¹ відповідно для пристрою А. Максимальна яскравість свічення складає 29300 кд м⁻² при 15 В (табл. 4.1). Такі параметри характеризують дану сполуку pCNBCzoCF3 як перспективний емісійний матеріал для небесно-блакитних OLED.



Рис. 4.8. Нормований спектр електролюмінесценції пристрою В та спектр фотолюмінесценції плівки pCNBCzoCF3.

Спектр електролюмінесценції пристрою В збігається зі спектром фотолюмінесценції молекулярної суміші m-MTDATA: pCNBCzoCF3. У той же час обидва спектри значно зміщені в низькоенергетичну область спектру відносно спектру фотолюмінесценції pCNBCzoCF3 та спектру електролюмінесценції пристрою A (рис. 4.9). Це спостереження вказує на утворення ексиплексу на інтерфейсі m-MTDATA/pCNBCzoCF3, яке не спостерігалося на інтерфейсі TCTA/pCNBCzoCF3.



Рис. 4.9. Нормований спектр електролюмінесценції пристрою В порівняно зі спектрами фотолюмінесценції твердотільних плівок m-MTDATA, pCNBCzoCF3 і m-MTDATA:pCNBCzoCF3 сполук.

Емісія шару TADF сполуки pCNBCzoCF3 залишається наявною як незначне плече у високоенергетичній області 400-500 нм (рис. 4.9). Характеристики пристрою В є вищими відносно пристрою А. Координати колірності пристрою В належать області спектру жовтого кольору в порівнянні з небесно-блакитним випромінюванням пристрою А. У пристрої В m-MTDATA використовувалась як донорна складова ексилексу, тоді як амбіполярна сполука pCNBCzoCF3 — акцепторною складовою. Різниця в енергії HOMO m-MTDATA i pCNBCzoCF3 становить 0,45 eB, тоді як для рівнів LUMO – 0,52 eB (рис. 4.7). Через цю невідповідність енергетичних рівнів HOMO та LUMO на межі розділу m-MTDATA/pCNBCzoCF3 відбувається крос-зв'язок дірок та електронів, у результаті чого в області 500–750 нм спостерігається інтенсивне випромінювання ексиплексного типу. Часи загасання фотолюмінесценції молекулярної суміші m-MTDATA:pCNBCzoCF3: $\tau 1 = 105$ нс (80 %) і $\tau 2 = 458$ нс (20 %) представлені на рис. 4.10.



Рис. 4.10. Крива загасання фотолюмінесценції та залежність інтенсивності ФЛ від інтенсивності лазерного потоку для плівки суміші m-MTDATA: pCNBCzoCF3 (вставка: спектри ФЛ, записані при різній потужності збудження).

Крім того, лінійна залежність інтенсивності ФЛ від потужності лазерного променя (з нахилом приблизно 1) для досліджуваної суміші подібна до тієї, що спостерігається для плівки сполуки pCNBCzoCF3 (рис. 4.6, вставка). Отже, m-MTDATA:pCNBCzoCF3 суміш характеризується навністю міжмолекулярної затриманої флуоресценції.

Конструкторсько-технологічно об'єднавши пристрої A і B в один OLED, було сформовано високоефективний пристрій C, що характеризується «теплим білим» кольором випромінювання. Спектр електролюмінесценції пристрою C являє собою суперпозицію спектрів електролюмінесценції пристроїв A та B. Додатковий шар pCNBCzoCF3 (поруч із TCTA) забезпечує покращення короткохвильового TADF випромінювання pCNBCzoCF3. Як наслідок, спектр електролюмінесценції приладу C охоплює область від 450 до 750 нм (рис. 4.11).



Рис. 4.11. Нормовані ЕЛ-спектри пристроїв А–С (а) та їх колірні параметри сформованих пристроїв А, В, С (б).

Таблиця 4.1

Пристрій	Напруга вкл., В	Макс. яскравість, кд/м ²	Макс. струмова ефективність, кд/А	Макс. енерго ефективність, лм/Вт	Макс. зовнішня квантова ефективність, %	CIE 1976 (u,v)
А	3.4	29300	15.5	10.3	6.3	(0.24;0.37)
В	2.8	34500	18.2	12.1	9.4	(0.44;0.44)
С	6.8	40900	53.8	19.3	18.8	(0.40;0.44)

Електрофізичні параметри розроблених пристрїв

Основні електро-фізичні характеристики приладів А–С представлені в табл. 4.1. Пристрій С демонструє рекордні характеристики в порівнянні з характеристиками пристроїв А і В. Ці характеристики досягалися раціональним архітектурним та конструкторсько-технологічними підходами поєднання зелено-блакитного випромінювання TADF шару pCNBCzoCF3 з помаранчевим ексіплексним випромінюванням m-MTDATA/pCNBCzoCF3 інтерфейсу в одній багатошаровій гетероструктурі OLED (рис. 4.7).

Особливістю пристрою С (як i пристрою B) £ відсутність високоенергетичної компоненти випромінювання спектрі в Таким чином, електролюмінесценція виготовлених електролюмінесценції. пристроїв В і С є нешкідливою для людського ока при тривалому впливі колірності даного освітлення. Зокрема, колірні температури пристроїв В і С були оцінені як 3200 і 3800 К відповідно, що є близькими до загальноприйнятих стандартів (2700–3500 К) для «теплих білих» компактних люмінесцентних ламп і світлодіодних ламп. Крім того, пристрої В і С демонструють теплий білий колір, електролюмінесценція яких характеризується 60 відтінками індексу рендеринга (CRI), який є одним з основних показників білого кольору світла джерела освітлення. Також слід зазначити, що енергоефективність пристроїв В і С можна прирівняти до «тепло-білих» WOLED на основі фосфоресцентних емітерів.

Висновки до розділу 4

1. Вперше експериментально досліджено багатоканальну електролюмінесценцію повноколірної гетероструктури (ITO/CuI/TCTA/pCNBCzoCF3/m-MTDATA/pCNBCzoCF3/BCP/Ca/Al) в умовах парамагнітного резонансу. Розраховано екситонний радіус (≥ 1,2 нм) та значення енергетичних щілин між першим збудженим синглетним і триплетним станами для внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного екситонів (ΔEST в межах 33-45 meV), що дозволяє оптимізувати конструкцію гетероструктури для підвищення ефективності електролюмінесценції. Дані дослідження дозволяють інтегрувати нові функціональні матеріали в складні електронні та оптичні системи, зокрема, в області гнучкої та інтегрованої електроніки, що відкриває перспективи лля створення нових пристроїв на основі органічних напівпровідників.

2. Експериментально продемонстровано механізми генерації світла в OLED на основі pCNBCzoCF3 та в ексиплексних системах, розроблених пристроїв. Це дослідження дозволяє краще зрозуміти процеси світловипромінювання в цих матеріалах, що дає змогу оптимізувати конструкцію OLED-дисплеїв та інших

світловипромінювальних елементів для підвищення їх ефективності, стабільності та якості свічення.

3. Розроблено нові підходи формування ДО гетероструктур 3 багатоканальною емісією, які включають поєднання флуоресцентного випромінювання та довготривалого термоактивованого флуоресцентного випромінювання. Реалізовано внутрішньомолекулярний, як так i міжмолекулярний TADF-ефекти на основі сполуки pCNBCzoCF3, що була використана як зелено-синій емітер, а також як акцепторна складова ексиплексного випромінювання в одній гетероструктурі, що, в свою чергу, сформувати ефективні OLED-пристрої, дозволило які забезпечують високоякісне світловипромінювання покращеними характеристиками 3 яскравості та стабільності.

4. Конструкторсько-технологічне поєднання TADF-випромінювання pCNBCzoCF3 сполуки та ексиплексного випромінювання **mMTDATA** /pCNBCzoCF3 в одній структурі дозволило отримати повноколірний спектр електролюмінесценції для створення OLED з високою кольоровою точністю та насиченістю. Конструктивний підхід комбінування TADF і ексиплексного випромінювання в різних співвідношеннях дозволяє точно налаштовувати колірні характеристики пристрою, що дає можливість створювати OLED із різними кольоровими температурами і ефективністю для різних застосувань від дисплеїв до освітлення.

5. Розроблена концептуальна методика поєднання різних типів емісії на основі однієї сполуки дозволила значно підвищити ефективність пристрою, розширивши спектр випромінювання на весь видимий діапазон. Інтеграція ефектів TADF, що забезпечують покращену квантову ефективність, та ексиплексної взаємодії, яка допомагає оптимізувати характеристики світловипромінювання, дозволила отримати пристрій з яскравістю 40900 кд/м² при 15 В, струмовою ефективність 53,8 кд/А, енергоефективністю 19,3 лм/Вт і зовнішньою квантовою ефективність 18,8%.
РОЗДІЛ 5

РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПІДХОДІВ РЕАЛІЗАЦІЇ КАНАЛІВ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕНЕРГІЇ ВІД ОРГАНІЧНОЇ КОМПОНЕНТИ ДО НЕОРГАНІЧНОЇ ГОСТЬОВОЇ КОМПОНЕНТИ В СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ КОМПОЗИТНИХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

П'ятий розділ дисертації присвячено дослідженню механізмів перенесення енергії в композитних світловипромінювальних гетероструктурах, зокрема між органічною матрицею та неорганічними домішками — наночастинками оксидів, зокрема BaZrO₃ [13*], а також квантовими точками типу «ядро/оболонка» [9*]. Проведено вивчення процесів енергетичного взаємозв'язку між цими компонентами та оптимізація умов їх взаємодії для підвищення ефективності світловипромінювання.

У розділі представлено технологічну реалізацію імплементації неорганічних наночастинок у структуру органічних OLED-пристроїв. Показано, що таке комбінування дозволяє не лише розширити спектральні можливості пристрою за рахунок багатоканальної емісії, але й забезпечити високу стабільність та ефективність електролюмінесценції в широкому діапазоні струмових навантажень.

5.1. Наночастинки перовскіту BaZrO₃ як емісійний матеріал для органічних/неорганічних гібридних світлодіодів.

Протягом останніх років велику увагу привернули гібридні органонеорганічні світловипромінювальні пристрої (LED) на основі квантових точок (QD) і органічні/неорганічні гібридні структури разом із чисто органічними (OLED) [76] і неорганічними (LED) [76–78] пристроями. Так, гібридні пристрої поєднують основні переваги OLED, такі як гнучкість і широкоформатний дисплей, із перевагами традиційних світлодіодів, які забезпечують високу яскравість і вузьку довжину хвилі випромінювання у всій видимій області спектру.

Однією з головних проблем при оптимізації високотехнологічних органічних/неорганічних світлодіодів є пошук ефективних способів інжекції заряду в неорганічну компоненту. Це вимагає складних багатостадійних методів синтезу органічних/неорганічних гібридних матеріалів. Структурно невпорядковані напівпровідники, такі як перовскіт-титанати та цирконати, можуть бути навіть більш ефективними, ніж кристалічні, з огляду на вартість виробництва. твердотільних Багато цих речовин забезпечують 3 високоефективну фотолюмінесценцію (ФЛ) у короткохвильовій частині видимого спектру при кімнатній температурі.

Цирконат барію є лужноземельним перовскітним матеріалом, який є дуже перспективним для такої електрокераміки [79,80]. Напівпровідник BaZrO₃ у легованій і чистій формах забезпечує хороший термічний опір і провідність, демонструючи зелено-блакитне випромінювання, яке пояснюється наявністю структурно невпорядкованих вакансій [79,81]. Враховуючи властивості матеріалу, BaZrO₃ був використаний як емітер у гібридних світлодіодах. Хоча дуже важко активувати безпосередньо випромінювання BaZrO₃ через високу енергію збудження (більше 4 еВ), набагато простіше використовувати «сенсибілізатор» для активації випромінювання BaZrO₃. Можна вважати, що такий сенсибілізатор має одночасне співвипромінювання разом з емітером BaZrO₃, що, у свою чергу, забезпечує розширення спектру електролюмінесценції (ЕЛ) і жовто-зелене забарвлення випромінювання розробленого приладу.

У роботі технологічно імплементована екологічно чиста перовскітна сполука BaZrO₃ як гостьова зелено-емісійна компонента для органічного високоефективного ексиплексу на межі розділу двох органічних шарів, а саме, молекули три (9-гексилкарбазол-3-іл)аміну (TCTA) та 4,7-дифеніл-1,10фенантроліну (Bphen) [78–81]. Слід зазначити, що OLED ексиплексного типу характеризуються високими значеннями зовнішньої квантової ефективності за рахунок міжмолекулярного міжсистемного перенесення енергії з нелюмінесцентного триплетного стану у флуоресцентний синглетний стан (термоактивована сповільнена флуоресценція, TADF).

У роботі використовувалася поетапна техніка осадження різних органічних шарів (трис(4-карбазоїл-9-ілфеніл)амін (ТСТА) і 4,7-дифеніл-1,10-фенантролін (Bphen)), нанопорошку BaZrO₃ (розмір частинок <50 нм) і металевих електродів на попередньо очищену скляну підкладку з покриттям ІТО при вакуумі 10^{*5} торр для виготовлення світлодіодів. Вперше запропоновано та апробовано метод «сухого розпилення» у вакуумі (dry spray process) нанопорошку цирконату барію в технологічному процесі виготовлення гібридної світловипромінювальної структури на його основі: ITO/TCTA(30 nm)/BaZrO₃/Bphen (30 nm)/Ca (50 nm)/Al (200 nm). Неорганічний прошарок BaZrO₃ формувався методом швидкого нагріву нанопорошку BaZrO₃ в ефузійних комірках Кнудсена. Органічні шари ТСТА і Bphen також були нанесені у вакуумі, крім молекулярної суміші TCTA:Bphen (50:50), котра наносилась в одному технологічному циклі на чисту поверхню кварцової підкладки для досліджень. Суцільну плівку BaZrO₃ для досліджень готували на чистій кварцовій підкладці за таким же методом, як і для виготовлення гетероструктури. Оскільки метал Са має корозійну реакцію в атмосфері навколишнього середовища, використовували шар кальцію, покритий 200 нм алюмінію. Як катод використовувався шар (Al). Активна площа отриманих гетероструктур становила 3 ×2 мм².

фотолюмінесценції отримані Спектри за допомогою спектрометра Edinburgh Instruments FLS980 при кімнатній температурі з використанням ксенонової спалахової лампи з низькою частотою повторення mF920H як джерело оптичного збудження. Для СЕМ-досліджень використовували скануючий електронний мікроскоп Hitachi SU-70. Спектр фотолюмінесценції ексиплексу при кімнатній температурі та квантовий вихід фотолюмінесценції ексиплексу твердих плівок сумішей ТСТА:ВРhen записували за допомогою спектрометра Edinburgh Instruments FLS980. Для вимірювання ексиплексних квантових виходів використовували інтегровану сферу, відкалібровану двома стандартами: сульфатом хініну в 0,1 М H2SO4 і родаміном 6G в етанолі. Для збудження досліджуваних плівок при 350 нм використовували ксенонову лампу потужністю 450 Вт і монохроматор. Для цих вимірювань тверді плівки сумішей TCTA:BPhen (1:1) готували з THF-розчинів TCTA і BPhen двоступеневим центрифугуванням при 1500 об/хв протягом 20 с та 2000 об/хв протягом 120 с за допомогою спін-коутера SPIN150 і сушінням при кімнатній температурі в атмосфері азоту протягом 20 хв.

На рис. 5.1 показано спектр фотолюмінесценції осадженої плівки BaZrO₃ при кімнатній температурі, на якому спостерігається три смуги емісії з максимумами при 372 нм, 386 нм, 538 нм та слабке плече поблизу 410 нм (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Спектр фотолюмінесценції плівки BaZrO₃, нанесеної на кварцову підкладку.

Отриманий спектр фотолюмінесценції подібний до вже відомого спектра випромінювання фотолюмінесценції BaZrO₃ [77,81]. Наявність кількох максимумів є типовою для багатофононного та багаторівневого процесу в системі, у якій релаксація відбувається декількома шляхами, що включають участь багатьох станів усередині забороненої зони матеріалу. Така поведінка пов'язана зі структурними особливостями BaZrO₃ і підтверджує наявність додаткових електронних рівнів у забороненій зоні, що контролюється комплексними кластерами [82].

$$[ZrO_5 \times V_0^*] - [ZrO_6] \tag{5.1}$$

Аналізуючи дані АСМ (рис. 4.2а), можна зробити висновок, що наночастинки мають сферичну форму (діаметром менше 50 нм) з рандомним розташуванням на інтерфейсі ТСТА/Врhen у пристрої А. Топографічні зображення ТСТА (рис. 5.2а) показують відносно аморфну поверхню з морфологічними ознаками, які висоту 0,61 i мають середню HM середньоквадратичну шорсткість (Rq) 0,17 нм. З рис. 5.26. плівки BaZrO₃ виявлено схожість з плівкою ТСТА, з середньою висотою 0,72 нм і значення Rq=0,21 нм.



Рис. 5.2. Топографічні зображення ACM з нормалізованими вісями Z в нм шарів: а) TCTA, б) BaZrO₃ та TCTA/ BaZrO₃/Bphen.

Рентгенограмма для тієї самої системи TCTA/BaZrO₃/Bphen (рис. 5.26) демонструє наявність кристалічної фази BaZrO₃, що повністю узгоджується з даними XRD для нанодисперсного порошку BaZrO₃, описаних у літературі [43].



Рис. 5.3. Рентгеноструктурний аналіз структури TCTA/ BaZrO₃/Bphen.

Широкий кут, приблизно на 20 = 19°, зазвичай відповідає аморфній фазі органічної суміші ТСТА/Врһеп. Для аналізу поверхні методами АСМ та Раманівської спектроскопії, окрім скляної підкладки з покриттям ІТО, також використовувалися кремнієві підкладки.



Рис. 5.4. Раман-спектри шарів: а) ТСТА, б) BaZrO₃ та TCTA/BaZrO₃/Bphen при збудженні 514 нм.

Спектр електролюмінесценції розробленого приладу наведено на рис. 5.5, який характеризується двома основними смугами випромінювання при 490 і 540 нм. Наявне плече при 490 нм (рис. 5.5) відповідає випромінюванню електромера ТСТА, а також залишковій емісії ТСТА/Врһеп інтерфейсного ексиплексу, що підтверджується відсутністю цієї смуги в спектрі фотолюмінесценції плівки ТСТА та появою цієї смуги в спектрах електролюмінесценції плівок ТСТА і ТСТА/ВРһеп (рис. 5.5, рожева крива і зелена крива відповідно).



Рис. 5.5. Спектр електролюмінесценції пристрою A (a) та спектр фотолюмінесценції плівок ТСТА, Bphen та ТСТА/Bphen (б).

Смуга емісії з максимумом при 540 нм (рис. 5.5) повністю збігається зі спектром флуоресценції плівки BaZrO₃ і становить відповідний за структурний BaZrO₃ [82]. Відсутність розлад наночастинок ексиплексної смуги випромінювання (460 нм) у гібридному пристрої була дещо неочікуваною (рис. 5.5), оскільки таке випромінювання може виникати навіть за великих відстаней між просторових ексиплексоутворюючими донорними та акцепторними молекулами [84].

Очевидно, що в даному випадку маємо справу з гасінням шляхом передачі енергії від ексиплексу до неорганічної домішки (рис. 5.6). Це перший зареєстрований приклад передачі енергії між збудженими станами ексиплексного типу та неорганічними наночастинками. Для оцінки ефективності передачі енергії між ексиплексами TCTA/Bphen (донор) і наночастинками BaZrO₃ (акцептор) за допомогою безвипромінювального диполь-дипольного зв'язку у цьому дослідженні використовувався класичний механізм Форстера [85].

Беручи до уваги той факт, що як донорна, так і акцепторна складові мають енергетично близькі спектри фотолюмінесценції, а також враховуючи, що є незначне перекриття хвильової функції між донором і акцептором, можна зробити висновок, що в даному випадку можна застосувати модель Форстера диполь-дипольного перенесення енергії [86]. Відповідно до теорії Форстера, константу швидкості для передачі енергії між донором і акцептором можна описати наступним рівнянням [86,87].

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R}\right)^6$$
(5.2)

де t_D – час життя флуоресценції для вільного донора (79,1 нс для ексиплексів TCTA/Bphen), R — відстань між донором і акцептором, R₀ — радіус Форстера (так званий критичний радіус).



Рис. 5.6. Принципова схема реалізації електролюмінесценції для пристрою A (a) та інтегральне перекриття спектрів поглинання плівки BaZrO₃ і спектру фотолюмінесценції TCTA/Bphen (зелена лінія).

Радіус Форстера R⁶₀ можна оцінити за допомогою рівності:

$$R_0^6 = \frac{9 \times 10^3 Q_0 (\ln 10) k^2 J}{128 \pi^5 n^4 N_A}$$
(5.3)

де Q_0 – квантовий вихід люмінесценції донорних частинок (у нашому випадку Q_0 для ексиплексного випромінювання TCTA/Bphen дорівнює 7%), k² — коефіцієнт орієнтації диполя (2/3 для довільної орієнтації видів донорів і акцепторів), n – показник заломлення середовища (вважається рівним ~ 1,5), N_A –стала Авогадро, J – інтеграл перекриття між спектром фотолюмінесценції донора (ексиплексу TCTA/Bphen) і спектром поглинання акцептора (наночастинок BaZrO₃), що дорівнює 9,2×10⁷ нм⁴ /(M*см). Інтеграл Ј обчислюється за таким рівнянням:

$$J = \int f_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \tag{5.4}$$

де $f_D(\lambda)$ – нормований спектр випромінювання донора, \mathcal{E} – коефіцієнт поглинання акцептора. Відомо, що значення радіусу Форстера можна використати для оцінки ефективніості передачі енергії типу Форстера, змінюючи відстань R між донорними та акцепторними складовими:

$$E_{ET} = \frac{1}{1 + (\frac{R}{R_0})^6} \tag{5.5}$$

Використовуючи рівняння (2), розрахований радіус Форстера, який дорівнює 3,1 Å, для якого ККД передачі енергії має становити 50% [85]. Змінюючи міжмолекулярну відстань від 3,1 до 10 Å, можна спостерігати різке зростання константи швидкості та ефективності передачі енергії при збільшенні радіуса R. Передача енергії типу Форстера в системі TCTA/ BaZrO₃/Bphen є найбільш ефективною в короткому діапазоні донорно-акцепторних відстаней і коливається від 50% (при R_0) до 17% (при R = 4 Å). На відносно великих відстанях ефективність передачі енергії буде низькою.

Найбільш критичний вплив на зовнішню квантову ефективність, безумовно, має дуже низький квантовий вихід фотолюмінесценції ексиплексу TCTA/Bphen. Можливими варіантами покращення ефективності передачі енергії в таких структурах є використання ексиплексів чи TADF- матриці з вищим квантовим виходом люмінесценції та збільшення інтегралу перекриття між спектром поглинання BaZrO₃ та спектром фотолюмінесценції матричної компоненти.

Як випливає з таблиці 5.1, пристрій демонструє достатньо високе значення струмової ефективності — 3,88 кд/А, з максимальною яскравістю 3465 кд/м² (при 15 В) та зовнішньою квантовою ефективністю 1,26%. Ефективність виготовлених гібридних світлодіодів не така висока порівняно з іншими відомими OLED на основі ексиплексу [43] або фосфоресцентними пристроями на основі іридію [41], однак повністю відповідає рівню ефективності типових флуоресцентних OLED.

Таблиця	5.	1
---------	----	---

Електрофізичні параметри органо-неорганічної гібридної	
гетероструктури	

Пристрій	Напруга вкл., В	Макс. яскравість, кд/м ²	Макс. струмова ефективність, кд/А / при 1000 кд/м ²	Макс. енерго ефективність, лм/Вт / при 1000 кд/м ²	Макс. зовнішня квантова ефективність, % / при 1000 кд/м ²
А	6.6	3465	3.38 /2.76	1.52/0.83	1.26/0.9

Як зазначалося вище, можливою стратегією підвищення ефективності такого гібридного світлодіода є покращення перенесення заряду між донорним ексиплексним станом і акцепторною складовою BaZrO₃ шляхом модуляції критичної відстані між взаємодіючими диполями (в рамках моделі Форстера). Було встановлено, що координати колірності (х, у) гібридного пристрою А, згідно з Міжнародною комісією з освітлення (СІЕ), становлять (0,33; 0,41), що відповідає жовто-зеленому кольору випромінювання.

5.2. Багатоканальна електролюмінесценція квантових точок ядрооболонка CdTe/CdS, реалізована в пристрої QLED.

Іншим прикладом гібридної світловипромінювальної структури є реалізація технології виготовлення пристрою QLED на основі комерційно доступних CdTe/CdS ядро/оболонка 2-6 нм наночастинок. Використання квантових точок у пристрої електролюмінесцентного випромінювання забезпечує вузькі спектри з високою чистотою кольору та регульованою довжиною хвилі випромінювання шляхом зміни розміру квантових точок, їхнього складу та стабільності роботи [88–90]. Крім того, QLED можна легко виготовити за допомогою таких процесів, як осадження з розчину і метод струменевого друку, що є важливим аспектом виробництва [91]. вартості масового Зазвичай QLED для зниження виготовляються пошарово, де квантові точки розташовані між шарами

комерційних органічних дірково-транспортних (HTL) i електроннотранспортних матеріалів (ETL). При електричному збудженні носії інжектуються у випромінювальний шар, де вони утримуються та викликають випромінювальну рекомбінацію. Таким чином, щоб отримати високу квантову ефективність у QLED, необхідно розуміти рекомбінацію носіїв заряду та процеси генерації світла в шарах квантових точок.

У роботі представлено реалізацію пристрою QLED на основі CdTe/CdS ядро/оболонка з водного розчину та досить простою архітектурою. Пристрій демонструє дуже незвичайну багатоканальну електролюмінесценцію (ЕЛ), яка принципово відрізняється від спектра фотолюмінесценції (ФЛ) тієї ж багатошарової системи, а також від спектрів фотолюмінесценції квантових точок.

Таким чином, існує фундаментальна різниця між явищами електролюмінесценції та фотолюмінесценції ядра/оболонки CdTe/CdS через різні шляхи заселення відповідних збуджених станів, відповідальних за процес випромінювання.

Оскільки середній розмір ядра CdTe становить близько 2,3 нм, а товщина оболонки з одного моношару (ML) CdS оцінюється приблизно в 0,35 нм [52], середня товщина оболонки навколо ядра CdTe становить 0,5 нм. Це означає, що оболонка CdS збільшується приблизно на 1,4 ML.

Для осадження активних квантових точок використовувався метод осадження з розчину шляхом крапельного нанесення 5 мкл водного розчину квантових точок (КТ) (3 мг/мл) на ITO/скляну підкладку з шаром MoO₃, який наносився зі швидкістю 1500 об/хв протягом 30 с і 3000 об/хв протягом наступних 60 с. Зразки осушувалися при 100 °C протягом 30 хв. Термовакуумно нанесений MoO₃ використовувався як дірковий інжекційний шар [93], а TPBi — як органічний напівпровідниковий електронно-транспортний шар. Металеві електроди Са та Al осаджували термовакуумним методом при вакуумі 10⁻⁵ торр.

Загальна схема побудованого QLED має вигляд: ITO/MoO₃ (10 нм)/QD (20 нм)/TPBi(50нм)/Ca(20 нм)/Al(150 нм). Товщину тонких плівок контролювали та визначали за допомогою профілометра (Dektak XT, Bruker).



Рис. 5.7. Схема виготовлення квантових точок ядро/оболонка CdTe/CdS, стабілізованих тіогліколевою кислотою (ТГК).



Рис. 5.8. Спектр поглинання КТ ядра/оболонки CdTe/CdS у водному розчині та спектри фотолюмінесценції (ФЛ) водного розчину КТ і тонких/товстих плівок: (а) — відповідає структурі КТ II типу; (б) — іншій структурі.

Спектр поглинання водного розчину квантових точок CdTe/CdS показує чітку смугу приблизно при 550 нм, що відповідає 1s–1s електронному переходу в ядрі CdTe. Отримані дані добре узгоджуються з опублікованими результатами [54]: поглинання 1s–1s при 550 нм відповідає середньому розміру ~2,5 нм для КT CdTe ($2,3 \pm 0,3$ нм у поточному дослідженні).

Спектри фотолюмінесценції водного розчину КТ ядра/оболонки CdTe/CdS і товстої плівки містять лише одну смугу випромінювання, приблизно на 580 і 590 нм відповідно (рис. 5.8а). Зсув енергії на 10 нм можна пояснити ефектом агрегації при утворенні суцільної товстої плівки порівняно зі спектрами водного розчину та тонкої плівки. Спектри випромінювання розчину і плівок залишаються однаковими при різних довжинах хвиль збудження.

Слід також зазначити, що спектри ФЛ тонкої плівки та водного розчину ідентичні (рис. 5.8а). Квантовий вихід фотолюмінесценції (PLQY) для водного розчину зразків КТ ядра/оболонки CdTe/CdS дорівнює 39%, а для тонкої плівки, осадженої з розчину, — 17%. Добре відомий факт, що КТ CdTe/CdS ядро/оболонка можна розділити на дві категорії на основі їхніх потенційних структур: І типу та ІІ типу [95-97]. У КТ І типу електрони та дірки обмежені просторово у ядрі CdTe, тобто електронно-діркова рекомбінація відбувається лише в ядрі. Однак у КТ ІІ типу дірки та електрони просторово розділені через вирівнювання смуг ІІ типу (дірки знаходяться в ядрі CdTe, тоді як електрони знаходяться в оболонці CdS). Це є причиною того, що виникає люмінесценція КТ CdTe/CdS ядро/оболонка ІІ типу через рекомбінацію електронів із зони провідності (3П) оболонки CdS та дірок від валентної зони (B3) ядра CdTe (рис.5.86). Це забезпечує характерний зсув у низькоенергетичну область спектру основної смуги емісії для системи ядро/оболонка CdTe/CdS порівняно з KT такого ж розміру CdTe без оболонки.

Експериментальні дані перехідної абсорбційної спектроскопії з роздільною здатністю в часі, проведені Wang та ін. [98], прямо показують, що KT CdTe/CdS ядро/оболонка поступово переходять від квазітипу I до типу II, коли товщина оболонки збільшується від 0,3 до 1,6 ML (наприклад, від 0,1 до 0,55 нм). Система квазітипу I означає, що дірка локалізована в ядрі, а електрон не локалізований в ядрі, а делокалізований по всьому нанокристалу через дуже малий розмір оболонки. Враховуючи досить товсту оболонку CdS (0,5 нм) навколо ядра CdTe (2,3 нм), досліджувані квантові точки CdTe/CdS відповідають системам II типу. Таким чином, як для водного розчину, так і для тонкої твердотільної плівки,

випромінювання при 580 нм (рис. 5.8) пояснюється рекомбінацією електронів із зони провідності оболонки CdS і дірок із валентної зони ядра CdTe через початкове проміжне безвипромінювальне перенесення електрона від зони провідності CdTe до зони провідності оболонки CdS (пунктирна стрілка на рис. 5.8).

Криві часів загасання фотолюмінесценції двох зразків КТ CdTe/CdS, виміряні для тонкої плівки (рис. 5.9а) і водного розчину (рис. 5.9б) на максимумах смуги фотолюмінесценції (580 нм), добре узгоджуються з біекспоненціальними функціями, подібними до результатів чистих КТ CdTe. Однак часи загасання ФЛ зразків ядро-оболонка, безумовно, довші в порівнянні з часами загасання чистих КТ CdTe. Це відбувається через делокалізацію електрона в оболонці CdS (поведінка системи II типу). З точки зору квантової теорії, просторове розділення електрона в оболонці та дірки в ядрі забезпечує зменшення перекриття між дірковою та електронною хвильовою функцією, що відповідає більшому радіаційному часу життя електронно-діркової пари [73]. Відокремлення електронів і дірок також зменшує ймовірність випромінювання з оболонки КТ і, таким чином, затримана компонента часів загасання фотолюмінесценції для системи ядро-оболонка стає у два-три рази довшою порівняно з КТ CdTe.



Рис. 5.9. Часи загасання фотолюмінесценції, виміряні на максимумах смуги фотолюмінесценції КТ у плівці (а) та у водному розчині (б).

Випромінювальний час загасання фотолюмінесценції для досліджуваних КТ CdTe/CdS ядро/оболонка дорівнює 63 нс і 119 нс для водного розчину та тонкої плівки, що відповідають константам швидкості ФЛ $1,6\times10^7 \text{ c}^{-1}$ і $8,4\times10^6 \text{ c}^{-1}$ відповідно. Ці дані дуже узгоджуються з опублікованими значеннями [99] для КТ CdTe/CdS ядро/оболонка такого ж розміру. Враховуючи той факт, що PLQY залежить від агрегаційного стану і дорівнює приблизно 39% у водному розчині та 17% у твердому стані, нерадіаційна константа швидкості k_{nr} оцінюється як $2,5\times10^7$ і $4,1\times10^7$ для водного розчину та тонкої плівки відповідно.



Рис. 5.10. Принципова схема (а), енергетична діаграма (б) для виготовленого QLED, разом із діаграмою кольоровості CIE1931 (в), на якій чорні точки відповідають колірним координатам пристрою та максимуму ФЛ КТ CdTe/CdS у твердій плівці.

Загальна схема конструкції та енергетична діаграма розробленого та виготовленого QLED представлені на рис. 5.10 відповідно. Енергії країв зони провідності та валентної зони (відносно рівня вакууму) були прийняті як –2,3 та –5,3 еВ для MoO₃ дірково-транспортного шару [60, 66, 77], –2,1 та –5,4 еВ для електронно-транспортного шару (ETL) ТРВі [38], –3,7 та –5,7 еВ для КТ CdTe/CdS розміром 3,3 нм [63]. Роботи виходу електронів і дірок для анода ITO та катода Ca:Al були прийняті як –4,7 і –2,9 еВ згідно літературних даних відповідно [79]. MoO₃ було обрано як дірково-транспортний шар, щоб зменшити бар'єр для інжекції дірок з аноду.

Як видно з діаграми колірності СІЕ1931 (рис. 5.10в), виготовлений пристрій характеризується світло-зеленим кольором свічення, який відповідає спектру електролюмінесценції (ЕЛ), представленому на рис. 5.11в (червона лінія).

Даний спектр містить три широкі смуги з максимумами при 420, 530 і 595 нм, що значно контрастує з односмуговим випромінюванням фотолюмінесценції з максимумом при 580 і 590 нм для тонкої та товстої суцільної плівки відповідно.



Рис. 5.11. Спектр електролюмінесценції (при 15 В) виготовленого пристрою порівняно зі спектром фотолюмінесценції твердотільної плівки КТ CdTe/CdS ядро/оболонка (а) та запропонована схема електролюмінесценції для поточних КТ. Стрілки 1, 2 і 3 відповідають смугам електролюмінесценції при 530, 595 і 420 нм відповідно. Пунктирна лінія представляє рівень пастки в цій системі.

Спектр електролюмінесценції можна пояснити змішаною поведінкою І типу та II типу КТ CdTe/CdS ядро/оболонка при збудженні через інжекцію дірок та електронів в активні шари КТ (рис. 5.11б). Найбільш інтенсивна смуга електролюмінесценції при 530 нм (стрілка 1 на рис. 5.11) відповідає емісійній рекомбінації дірок і електронів в ядрі CdTe, що характерно для КТ типу ядрооболонка [100]. Прикладена напруга індукує перенесення носіїв заряду в ядро, долаючи бар'єр між зоною провідності оболонки CdS і ядром CdTe (рис. 5.11, б). смуга електролюмінесценції 530 Проте при HM трохи зміщена У високоенергетичну область спектру порівняно смугою спектрі 3 В фотолюмінесценції КТ CdTe/CdS такого ж розміру (545 нм [100], 560 нм [98]). Ймовірно, це можна пояснити ефектом зсуву смуги, викликаним деформацією, який означає, що зростання рівня краю провідної зони ядра CdTe залежить від збільшення товщини оболонки [101]. Чим товстіша оболонка CdS, тим вища енергія переходу 1s-1s в ядрі CdTe. Наприклад, смуга випромінювання КТ CdTe/CdS I типу зсувається у високоенергетичну область через сильний ефект деформації оболонки CdS.

Наступна смуга електролюмнесценції при 595 нм (стрілка 2 на рис. 5.116) відповідає характерній смузі в спектрі фотолюмінесценції КТ типу II CdTe/CdS ядро/оболонка. Це означає, що деяка частина електронів, інжектованих з катода, все ще локалізована в оболонці CdS, викликаючи рекомбінацію з дірками з ядра CdTe (поведінка II типу). Слабка смуга електролюмінесценції при 420 нм (стрілка 3 на рис. 5.116) швидше за все відповідає випромінюванню екситонів оболонки CdS разом із випромінюванням локалізованих на поверхні пасток [102].

Характеристики розробленого пристрою та максимальні значення ефективності наведені в таблиці 5.3 QLED демонструє високу напругу включення (9В) і максимальну яскравість 3100 кд/м² при 20 В. Високу напругу включення пристрою можна пояснити наявністю значного бар'єру для транспортування дірок між дірково-транспортним і емісійним шаром квантових точок. Струмова ефективність, енергоефективність і зовнішня квантова ефективність QLED склали 0,85 кд/А, 0,19 лм/Вт і 0,4% відповідно. Необхідно зауважити, що пристрій демонструє стабільну струмову ефективність у широкому діапазоні яскравості від 1000 до 3100 кд/м² (рис. 5.12).



Рис. 5.12. Вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристика розробленого пристрою (а) та залежність струмової ефективності від яскавості свічення пристрою (б).

Крім того, струмова ефективність та енергоефективність практично не залежать від густини струму в діапазоні від 30 до 350 мА/см², що також свідчить про високу стабільність побудованого QLED щодо електроокислення активного шару КТ і подальшої електродеградації всього пристрою. Важливо відзначити, що виготовлений пристрій дійсно демонструє змішану поведінку типу I та типу II КТ CdTe/CdS ядро-оболонка при електрозбудженні, що дозволяє значно розширити спектр ЕЛ у зелено-блакитну область. Включення додаткового стабільного синього емісійного шару в пропонований багатошаровий QLED має перспективу отримання білого кольору випромінювання [103-105].

Варто зазначити, що це не перша спроба виготовлення QLED на основі квантових точок ядро-оболонка CdTe/CdS. Раніше, в літературних джерелах [106], використовували такий тип KT (розмір ядра становить приблизно 6 нм, а оболонка CdS товщиною 2 нм оточує ядро CdTe) у подібному ITO/MoO₃/PVK/QD/Mg:Ag QLED. Проте, через відносно високу товщину

оболонки CdS і великий розмір КТ, QLED демонструє лише одну смугу ЕЛ при 600 нм, що відповідає системі ядро-оболонка II типу. Швидше за все, це, знову ж таки, через деформацію зсуву зони провідності в ядрі CdTe. Цей ефект забезпечує високий енергетичний бар'єр між зоною провідності CdS i CdTe, i, таким чином, інжектовані електрони не можуть мігрувати в ядро CdTe, але залишаються локалізованими в оболонці, забезпечуючи емісійну рекомбінацію з дірками ядра CdTe (поведінка II типу).

Таким чином, можна зробити висновок, що змішування шляхів електроннодіркової рекомбінації І типу та ІІ типу, і, отже, розширення спектру електролюмінесценції, можна спостерігати лише для малих квантових точок ядро-оболонка CdTe/CdS (приблизно 3–3,5 нм) з помірною товщиною оболонки CdS (близько 1,5 ML).

Таблиця 5.2

Пристрій	Напруга вкл., В	Макс. яскравість, кд/м ²	Макс. струмова ефективність, кд/А	Макс. енерго ефективність, лм/Вт	Макс. зовнішня квантова ефективність, %	СІЕ координати
QLED	9.0	3100	0.85	0.19	0.4	(0.351;0.418)
QLED[60]	8.0	53.7	-	-	-	-

Електрофізичні параметри сформованих гетероструктур

Висновки до розділу 5

1. Запропоновано та успішно реалізовано технологічний процес легування нанодисперсним порошком цирконату барію інтерфейсної зони TCTA/Bphen ексиплексу в гібридних світловипромінювальних гетероструктурах, що дозволяє покращити їх фотонні властивості та стабільність.

2. Розроблено технологічний метод «сухого розпилення» (dry spray process) нанопорошку цирконату барію, який успішно інтегрується в архітектуру гібридних світловипромінювальних структур ITO/TCTA/BZO/Bphen/Ca/Al. Цей

метод дозволяє досягти максимальної яскравості 3465 кд/м², струмової ефективності 3,88 кд/А та зовнішньої квантової ефективності ≈1,26%, що сприяє підвищенню ефективності та стабільності гібридних OLED-структур.

3. Вперше досліджено застосування квантових точок CdTe/CdS як емісійного QLED, без використання матриці. Спектр шару В електролюмінесценції таких точок виявляє три основні смуги випромінювання, що вказує на багатоканальне випромінювання через різні механізми рекомбінації електрон-дірка. Порівняння спектрів електролюмінесценції та фотолюмінесценції показує, що ці квантові точки демонструють тип II поведінку при фотозбудженні та змішану поведінку типу І/ІІ при електрозбудженні, що є новим підходом для електронних пристроїв на основі квантових точок.

4. Практично реалізовано електролюмінесценцію квантових точок CdTe/CdS у гібридних гетероструктурах з яскравістю свічення понад 10000 кд/м², що перевищує показники аналогічних матеріалів на основі традиційних органічних світловипромінювальних діодів. Це забезпечує значно вищу ефективність і стабільність свічення в порівнянні з іншими квантовими точками, що використовуються в аналогічних застосуваннях для дисплеїв та освітлення.

РОЗДІЛ 6

БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНЕ ЗАСТОСУВАННЯ НОВОСИНТЕЗОВАНИХ 2D-СПОЛУК ДЛЯ РОЗРОБЛЕННЯ РІЗНИХ ТИПІВ ОРГАНІЧНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

Шостий розділ дисертації присвячено дослідженню функціональних можливостей новосинтезованих органічних матеріалів, зокрема двовимірних (2D) структур і карбазоловмісних сполук, що демонструють унікальні механохромні, агрегаційно-залежні та конформаційні властивості. У цьому розділі проаналізовано архітектурний дизайн таких матеріалів і запропоновано технологічні підходи їх інтеграції в органічні гетероструктури з метою створення багатофункціональних світловипромінювальних пристроїв нового покоління. Завдяки гнучкості електронної структури та здатності до агрегації, ці сполуки показали високу ефективність як в традиційних, так і в інверсних OLEDконфігураціях [19*], а також можливість налаштування колірних характеристик залежно від умов формування плівок. Результати досліджень свідчать про доцільність використання таких матеріалів як універсальних емітерів, акцепторів у ексиплексних системах та матриць у QLED [20*]. Крім того досліджено лазерну генерацію на основі новосинтезованих сполук, похідних трифенілвінілфенілу бездзеркальних та дигідроіндолокарбазолу, в рідкокристалічних фотонних структурах [4*]

Окремо проаналізовано механоелектролюмінесцентні властивості розроблених сполук, що відкриває перспективи їх застосування в гнучкій електроніці та пристроях, чутливих до механічних впливів [3*].

6.1. Розроблення механохромних електролюмінесцентних світловпромінювальних гетероструктур на гнучких підкладках.

Властивість сполуки реагувати на механічний вплив (такі як подрібнення, обробка розчинником і плавлення), зміною довжини хвилі випромінювання фотолюмінесценції робить її перспективною для застосування в приладах органічної електроніки, таких як оптичні індикатори тиску та оптичні пристрої збереження інформації.

В роботі проведено дослідження та технологічну реалізацію механохромної сполуки похідної карбазол-σ-сульфобензіміду як емісійного шару для світловипромінювальної гетероструктури з перспективою застосування в гнучкій електроніці. Механічно отримана (шляхом подрібнення) аморфна фаза сполуки при фіксованій довжині хвилі збудження демонструвала помітне зміщення випромінювання у низькоенергетичну область спектру (рис. 6.1). Після обробки аморфної фази парами дихлорметану протягом 3 хвилин спектр випромінювання відновився відповідно до вихідного спектру.



Рис. 6.1. Спектри фотолюмінесценції різних фаз сполуки CzPrSBI.

Механохромність люмінесцентної сполуки CzPrSBI пояснюється переходом між різними мікрокристалічними фазами. Додатково проведено дослідження оборотності процесу механохромності. Оборотність механочутливої емісії перевірялася шляхом послідовного повторення процесів подрібнення-випаровування. Після проведення чотирьох циклів подрібнення-випаровування CzPrSBI сполука демонструвала зворотність фотолюмінесценції (рис. 6.2).



Рис. 6.2. Оборотність процесів фотолюмінесценції (максимумів) сполуки CzPrSBI після чотирьох циклів подрібнення/випаровування.

Досліджено електролюмінесценцію новосинтезованої донорно-акцепторної молекули та запропоновано конструкцію архітектури виготовлення двох типів пристроїв CuI/TPD/CzPrSBI/TSPO1/TPBi/Ca/Al. Особливістю даних пристроїв було їх формування в одному технологічному циклі методом термовакуумного осадження з використанням різних двох типів підкладок — скляної та гнучкої (ПЕТ) (рис. 6.3).

Спектри електролюмінесценції пристрою на скляній підкладці ідентичні спектру фотолюмінесценції (рис. 6.3а, в) з максимумами випромінювання в діапазоні 490–504 нм, що, у свою чергу, демонструє, що електролюмінесценція в основному генерується безпосередньо емітером. Показано, що відносна інтенсивність максимуму в 630 нм у довгохвильовій області збільшується зі збільшенням кута вигину гнучкої структури OLED, як показано на рис. 5.3в. При зміні кута вигину гнучкої структури OLED, як показано на рис. 5.3в. При зміні кута вигину гнучких зразків інтенсивність максимуму явно зростає до кута 50° та демонструє оборотний характер при збільшенні кута вигину гетероструктури. Механохромна електролюмінесцентна поведінка пристроїв на гнучних підкладках, ймовірно, індукована переходом між мікрокристалічною та аморфною фазами.



Рис. 6.3. Спектр електролюмінесценції приладів при різній напрузі (а) і різному куті вигину (в); густина струму – напруга та яскравість – напруга; енергоефективність – густина струму; струмова ефективність – густина струму та зовнішня квантова ефективність – густина струму (в – скляна підкладка, г – гнучка підкладка) – залежності розроблених пристроїв.

Пристрій на основі скляної підкладки демонструє кращі характеристики з вищою максимальною струмовою ефективністю (CE), енергоефективністю (PE) і зовнішньою квантовою ефективністю (EQE) — 11,0 кд/А, 3,0 лм/Вт і 4,3 % відповідно (табл. 6.1).

Зворотна висока деформаційна чутливість електролюмінесценції також робить цей матеріал перспективним у сфері неруйнівного контролю, зокрема у способах виявлення ударних ушкоджень конструкції (авіа- та автомобільна промисловість), а технологічний підхід формування дозволяє реалізувати світловипромінювальну гетероструктуру з динамічним спектром електролюмінесценції.

Таблиця 6.1

стрій	Напруга вкл. , В	Макс. яскравість, кд [*] м ⁻²	Струмова ефективність, _{КД} *А- ¹	Енергоефективність, JIM*BT ⁻¹	Зонішня квантова ефективність, %
При			at 1000/макс.кд*м ⁻²		
Скляна підкладка	6.4	16000	11.0/9.0	3.0/1.8	4.3/3.5
Гнучка підкладка	7.4	9000	2.6/2.5	0.6/0.4	0.8/0.9

Електрофізичні параметри OLED на основі скляної та гнучкої підкладки

6.2. Застосування похідних карбазолу як багатофункціонального матеріалу для органічних світловипромінювальних приладів.

В роботі представлено розроблені технологічні та конструктивні підходи до застосування новосинтезованої флуоресцентної сполуки для різнотипних OLED, у яких Em1-сполука використовувалася як гостьовий емітер (пристрій A), як акцепторна частина ексиплексного емітера (пристрій B) і як матриця для квантових наноточок CdSeS/ZnS, що використовувалися як емітер (пристрій C). Електролюмінесцентні прилади були виготовлені частково шляхом осадження з розчину, а також методом термовакуумного осадження. Пристрої були нанесені на скляні підкладки від Ossila з попередньо нанесеними нижніми електродами з оксиду індію та олова (ITO). У пристроях A і Б органічні функціональні шари виготовляли методом термовакуумного осадження. У випадку пристрою C світловипромінювальні шари (Em1:CdSeS/ZnS) були сформовані методом термовакуумного осадження. У випадку пристрою C світловипромінювальні шари (TSPO1/TPBi) осаджувалися методом термовакуумного лася и сформовані методом термовакуумного осадження пристрою тиск у вакуумного осадження відповідно. Під час виготовлення пристрою тиск у вакуумній камері завжди підтримувався на рівні 2×10^{-6} мбар. Усі шари, нанесені

у вакуумі, осаджувалися зі швидкістю 1–2 Å/с. У приладі С світловипромінювальні шари наносилися з толуольних розчинів (1 мг/мл) відповідних сумішей сполук. Після осадження світловипромінювального шару зразки термічно відпалювали при 50 °C протягом 30 хв (у випадку шару Em1:CdSeS/ZnS) за допомогою електричної плити.

У роботі проводилися дослідження фотофізичних параметрів новосинтезованої подальшого мультифункціонального сполуки для розроблення конструкції світловипромінювальних застосування та (рис. 6.4). Спектри фотолюмінесценції плівок із різною гетероструктур концентрацією Em1 реєстрували за допомогою спектрофотометра Edinburg Instruments FLS980 і лазера PicoQuant LDH-DC-375 (довжина хвилі 374 нм) як джерела збудження при кімнатній температурі. Вимірювання квантового виходу фотолюмінесценції проводили з використанням інтегрованої сфери (внутрішній діаметр — 120 мм).

Для досліджень матеріал mCP використовувався як матриця для оцінки ефективності передачі енергії від основного матеріалу до емітера Em1. Вибір матриці-господаря був зумовлений низькою полярністю mCP ($\varepsilon = 2,8439$), що не впливає на темно-синє випромінювання гостьової компоненти [107]. Ефективність перенесення енергії від матриці до гостьової компоненти (FRET) значно залежить від спектрального перекриття між поглинанням гостьовою компонентою Em1 і випромінюванням mCP-хоста (рис. 6.4а).

Низькоенергетична смуга поглинання Em1 є результатом передачі заряду між його донорними та акцепторними фрагментами. У роботі представлено вивчені фотофізичні властивості різних концентрацій емітера (в діапазоні від 1% до 10% у mCP) для уточнення та оцінки рівня передачі енергії в системі гістьгосподар, а також для її реалізації у світловипромінювальній гетероструктурі.



Рис. 6.4. Спектри поглинання та фотолюмінесценції mCP та Em1 (a), а також їхніх твердотільних сумішей Em1:mCP (б) з різними концентраціями гостьової компоненти.

Ненормовані спектри фотолюмінесценції досліджуваних сумішей тСР і Em1 з різними концентраціями Em1, а також спектри фотолюмінесценції твердотільних плівок Em1 та mCP зображено на рис. 6.4б. Інтенсивність фотолюмінесценції сполуки Em1 зростає та переважає над ослабленим піком тСР із ростом концентрації емітера. Молекулярні суміші з концентрацією допанту 7% і 10% у хості mCP показали найвищий квантовий вихід фотолюмінесценції (PLQY) — 15% і 17% відповідно. Така залежність демонструє ефективний FRET досліджуваних сумішах. Квантовий вихід У фотолюмінесценції (PLQY) плівки Em1 (10%), легованої в mCP, є дуже близьким до PLQY тонкої плівки чистої сполуки Em1.

На основі проведених досліджень у роботі розроблено структуру типового OLED 3 емітером, допованим матрицю mCP. для оцінки y електролюмінесцентних властивостей і отримання чистої електролюмінесценції новосинтезованої сполуки. Архітектура пристрою та енергетична діаграма наведені на рис. 6.5, а. Загальна схема і товщини шарів виготовлених OLED: ITO/CuI (8 нм)/TPD (40 нм)/mCP:Em1 (20 нм, 7 %)/ PBD (40 нм)/Ca (50 нм)/Al (200 нм) (пристрій А). СиІ та N,N'-біс(3-метилфеніл)-N,N'-дифенілбензидин (TPD) використані як дірково-інжекційний та дірково-транспортний шари

відповідно. 2-(4-Біфеніл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол (PBD) використовували для осадження як електроно-транспортний шар (ETL). Активна площа отриманих приладів становила 6 мм². Шар системи гість–господар формували методом термовакуумного співосадження mCP та Em1 з концентрацією легуючої домішки Em1 (гість) 7 мас. %. Слід зазначити, що mCP було обрано як матричний матеріал через його високорозташований синглетний збуджений стан (3,6 eB), який добре узгоджується з широкозонними OLED-емітерами синього кольору свічення для ефективного FRET.



Рис. 6.5. Схеми приладу А: а – енергетична діаграма; б – відповідний нормований спектр електролюмінесценції, а також залежності яскравості та густини струму від напруги; в– залежність ефективності OLED від густини струму

Спектр електролюмінесценції пристрою A (рис. 6.56) характеризується стабільністю у широкому діапазоні прикладених напруг. Спектральний максимум для OLED становить 413 нм. Це спостереження добре узгоджується з довжиною хвилі максимуму інтенсивності фотолюмінесценції плівки суміші mCP і Em1. OLED-пристрій показав вузький (FWHM 45 нм) спектр електролюмінесценції в діапазоні від 387 до 432 нм (рис. 6.56) з координатами CIE (x = 0,15; y = 0,13), близькими до глибокого синього кольору.

Слід зазначити, що такі значення наближаються до теоретичного максимального ліміту зовнішньої квантової ефективності для флуоресцентних пристроїв у 5% [108]. Характеристики струмової ефективності, енергоефективності та зовнішньої квантової ефективності пристрою А були стабільними в широкому діапазоні значень густин струму (рис. 6.5в). Максимальна яскравість 3600 кд/м² була досягнута при напрузі 15 В.

Крім того, у роботі вивчено ексиплексні властивості новосинтезованої сполуки, які технологічно реалізовано у світловипромінювальній гетероструктурі:

ITO/CuI (8 нм)/m-MTDATA (20 нм):Em1 (20 нм)/TSPO1 (10 нм)/TPBI (30 нм)/Ca (50 нм)/Al (200 нм).

Сполука Em1 характеризується потенціалом іонізації 5,97 eB (що відповідає найвищій зайнятій молекулярній орбіталі (HOMO) – 5,97 eB) і спорідненістю до електрона 2,72 eB (що відповідає найнижчій незайнятій молекулярній орбіталі (LUMO) –2,72 eB). Враховуючи донорно-акцепторну структуру сполуки та її енергетичні параметри, ця сполука була використана як акцепторна складова ексиплексної світловипромінювальної гетероструктури.



Рис. 6.6. Спектри ФЛ (а) плівок m-MTDATA, Em1 та їхньої суміші, осадженої у вакуумі. Спектри ФЛ та фосфоресценції при 77 К (б), нормалізовані спектри ФЛ (б) за різних температур

Різні енергетичні позиції НОМО (-5,1 eB) і LUMO (-2 eB) узгоджуються з донорною складовою 4,4',4"- трис[(3-метилфеніл)феніламіно]трифеніламіном (mMTDATA). Бар'єри НОМО-НОМО та LUMO-LUMO 0,87 та 0,72 eB між донорним m-MTDATA та акцепторним Em1 забезпечують можливість утворення ексиплексу, що демонструє TADF (рис. 6.6, 6.7а).



Рис. 6.7. Спектри ФЛ (а) у повітрі та вакуумі (вставка: фото досліджуваного зразка на повітрі при УФ-збудженні), криві розпаду ФЛ (в) та спектри ФЛ (г) за різних температур для суміші Em1:m-MTDATA (50:50% за молярним співвідношенням). Довжина хвилі збудження становила 350 нм.

Ексиплекси зазвичай характеризуються невеликим енергетичним розривом між положеннями синглетного і триплетного рівнів (S₁, T₁) переносу заряду (СТ). Таким чином, ці стани існують у тепловій рівновазі завдяки процесам міжсистемного перенесення енергії при кімнатній швидким температурі. Релаксація в основний стан відбувається через випромінювальний перехід S₁ → S₀. Ексиплексоутворювальні властивості Em1 дозволили досягти зовнішньої квантової ефективності (EQE) OLED обмеження вище електрофлуоресцентних пристроїв, ніж 5%. Енергетична діаграма пристрою В



показана на рис. 6.8, де m-MTDATA використовувалася як ефективний дірковотранспортний матеріал та донорний компонент ексиплексної емісійної суміші.

Рис. 6.8. Схема приладу Б: а – енергетична діаграма; б – відповідний нормований спектр електролюмінесценції, а також вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики; в – залежності струмової ефективності/енергоефективності/ЕQE від густини струму.

Таким чином, Em1 використовувався як акцептор для молекулярної суміші ексиплексу. Дифенілфосфіноксид-4-(трифенілсиліл)феніл (TSPO1) використовувався як екситонно-блокуючий (EBL) матеріал, а 2,2",2'-(1,3,5бензинітрил)-трис(1-феніл-1Н-бензимідазол) (ТРВі) використовували як електронно-транспортний шар.

Архітектура пристрою побудована з урахуванням оптимальних параметрів функціональних шарів для виготовлення високоефективної гетероструктури.

Необхідно зауважити, що осадження донорного та акцепторного компонентів ексиплексоутворювальної суміші проводилося одночасно з двох тиглів зі співвідношенням мас компонентів 1:1. Електрони, інжектовані з катода, долають енергетичний бар'єр 0,42 еВ під час дрейфу від рівня LUMO Em1 (акцептор) до рівня LUMO у m-MTDATA (рис. 6.8а). Бар'єр для дірок з рівня HOMO m-MTDATA (донор) на рівні HOMO Em1 становить 1 еВ. Таким чином, завдяки наявності таких високих енергетичних бар'єрів у суміші Em1 і m-MTDATA накопичуються електрони та дірки в інтерфейсній зоні. В результаті реалізується перехресний зв'язок електронів на LUMO Em1 і дірок на HOMO m-MTDATA, і відповідні стани переносу заряду відповідають за електролюмінесценцію пристрою В ексиплексного типу.

Слабке плече біля 450 нм спектру електролюмінесценції приладу В відповідає чистому екситонному випромінюванню m-MTDATA (рис. 6.86). Решта спектру електролюмінесценції пристрою Б з максимумом близько 520 нм чітко збігається з спектром фотолюмінесценції плівки молекулярної суміші Em1 і m-MTDATA (рис. 6.86). Стабільність спектрів електролюмінесценції при різних напругах живлення вказують на відсутність ефектів конформаційного розладу, які можуть виникнути при різних напругах живлення. OLED характеризується зовнішньою квантовою ефективністю EQE 5,3%, трохи вище теоретичної межі для флуоресцентних OLED. Подібно до пристрою A, EQE та енергоефективність пристрою Б характеризуються відносно стабільними характеристиками в широкому діапазоні значень густин струму (рис. 6.7в (вставка)). Максимум значення струмової ефективності — 12 кд/А і максимальна яскравість — 24 700 кд/м² при прикладеній напрузі 15 В (рис. 6.8в). Координати CIE (x = 0,22, y = 0,46) пристрою також були стабільними при різних напругах.

Ще одним із застосувань флуоресцентної новосинтезованої сполуки було її використання в якості матричної складової для архітектури світловипромінювальних гетероструктур гібридного типу на основі квантових точок. Світлодіоди на основі квантових точок (QLED або пристрій C) мали наступну структуру (рис. 6.9а): ITO/CuI (8 нм)/ Em1:CdSeS/ZnS (мас. %, QD = 15

%)/(40 нм)/TSPO1 (10 нм)/TPBI (40 нм)/Ca/Al. CuI і TPBI використовували як дірково- та електронно-транспортні матеріали відповідно, а екситонноблокуючий шар TSPO1.



Рис. 6.9. Енергетична діаграма пристрою (а), нормований спектр електролюмінесценції (б), а також також вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики; залежності струмової ефективності/ енергоефективності/EQE від густини струму (в).

Основні матеріали, Em1 і KT CdSeS/ZnS, диспергували в толуолі у співвідношенні 1 мг/мл. Розчин із концентрацією наночастинок 15% і концентрацією матриці 85%; шар суміші Em1 і CdSeS/ZnS–був сформований на підкладці ITO з попередньо сформованою плівкою CuI методом осадження з розчину при 1000 об/хв, а потім відпалений при 50 °C.

Архітектура QLED розроблена для накопичення електронно-діркових пар в активному шарі суміші Em1 і CdSeS/ZnS (рис. 6.9а). Це пов'язано з незначним енергетичним бар'єром (0,1 eB) між рівнем енергії LUMO матеріалу-господаря та екситонно-блокуючим, електронно-транспортним шаром (TSPO1), і глибоким рівнем HOMO TSPO1, приблизно 6,79 eB, що полегшує інжекцію електронів основного матеріалу та ускладнює інжекцію дірок з емісійного шару в катод. Основною причиною вибору CuI як шару для інжекції дірок є його значення HOMO -5,2 eB, висока провідність у межах від 0,01 до 1 см²B⁻¹c⁻¹ та висока рухливість дірок 20 см²B⁻¹c⁻¹ [109]. При подачі на гібридну гетероструктуру напруги зміщення 7,4 B, яскравість приладу A становила 10 кд/м², проте максимальна яскравість пристрою C становила більше 18 000 кд/м² (рис. 6.9в). Хоча ця напруга зміщення є значною, її можна зменшити шляхом додавання додаткових функціональних шарів для покращення інжекції носіїв заряду.

Таблиця 6.2

Пристрій	Пристрій Напруга вкл., В		Струмова ефективність, кд/А	Енерго- ефективність, лм/Вт
А	6.8	3600	11,5	3.8
В	4.7	24700	12.0	6.8
С	4.5	18700	9.6	4.6

Електрофізичні параметри сформованих гетероструктур

6.3. Багатофункціональне застосування планарної 2D молекули для світловипромінювальних гетероструктур.

Беручи до уваги, що комерційне використання OLED-дисплеїв з активною матрицею конструктивно передбачає підключення OLED-пікселя до витоку пканального польового транзистора інтегральної плати з друкованими плівковими транзисторами TFT, виникає необхідність створення інвертної світловипромінювальної гетероструктури. Використання комбінації різних технологій осадження та можливість різного функціонального застосування транспортних і емісійних шарів дало можливість отримати як пряму, так і інвертну світловипромінювальні гетероструктури, а також, крім того, гібридну гетероструктуру на основі квантових точок.

В роботі було запропоновано та сформовано три типи світловипромінювальних гетероструктур (OLED, IOLED, QLED). Типова структура світловипромінювального пристрою на основі емітера 4 була виготовлена за допомогою термічного вакуумного осадження органічних сполук і металевих електродів на попередньо очищені скляні підкладки з покриттям ІТО (ITO = Indium Tin Oxide) при залишковому тиску нижче 10^5 торр. CuI, який є аморфним і оптично прозорим високопровідним напівпровідником р-типу, використовувався як дірково-інжекційний шар у типовій схемі OLED, тоді як шар ТРВі (2,2',2"-(1,3,5-бензинетриіл)-трис(1-феніл-1-Н-бензімідазол)) відіграє подвійну функцію електронно-транспортного та дірково-блокуючого для інвертних органічних світлодіодів (IOLED). Для формування інвертного OLED використано напівпровідниковий оксид цинку п-типу (ZnO), нанесений на попередньо очищений ITO методом осадження з розчину. Слід підкреслити, що плівка ZnO, осаджена з розчину, широко використовується як інжекційний шар в IOLED [110]. Шар ТРВі додатково забезпечує інжекцію електронів із шару ZnO до емісійного шару в IOLED і одночасно ефективно блокує інжекцію дірок. Метод термовакуумного осадження використовувався ДЛЯ пошарового нанесення інших функціональних шарів при виготовленні IOLED. МоО3 використовувався як дірково-транспортний шар в IOLED. Оскільки Са має високу реакційну здатність і швидко корозує в навколишній атмосфері, в якості катоду для типових OLED використовувався шар Са, покритий шаром алюмінію (Al) товщиною 200 нм, тоді як шар чистого Al використовувався як анодний матеріал у IOLED. Робоча площа обох отриманих пристроїв становила 2×3 мм².

Структура виготовлених пристроїв відповідає такій схемі (рис. 6.10):

1) Типовий OLED: (An+)ITO/CuI/4/TPBI/Ca/Al(Cat-).


Рис. 6.10. Енергетичні діаграми сформованих пристроїв: OLED, IOLED.

На рис. 6.11 представлено яскравісну характеристику та спектри електролюмінесценції типової OLED-структури. Смуга випромінювання близько 515 нм у спектрі фотолюмінесценції твердотільної плівки і у спектрі електролюмінесценції типової OLED спричинена синглетною рекомбінацією екситонів в емісійному шарі сполуки 4. Спектри ФЛ і ЕЛ на рис. 6.10 мають зсув у низькоенергетичну область спектра відносно спектрів фотолюмінесценції в розчині. Це пояснюється розділеною вібронною структурою та, ймовірно, агрегаційною поведінкою сполуки 4, що додатково підтверджується чіткою присутністю димерів у кристалічному стані, а також низькоенергетичною смугою випромінювання в спектрах ФЛ і ЕЛ (близько 650 нм), характерною для ексимерного випромінювання димерів у збудженому стані. Однак існує значна різниця у співвідношенні між інтенсивністю короткохвильової (515 нм) і довгохвильової (650 нм) смуг в спектрах ФЛ та ЕЛ. Це пов'язано з одномолекулярним (тобто локалізованим) шляхом випромінювання екситонів, який переважає над ексимерним каналом, що забезпечується хорошим балансом електронів і дірок у типовій структурі OLED.

Спектр електролюмінесценції пристрою IOLED подібний до спектру фотолюмінесценції двошарової структури ZnO/4. Порівнюючи типову та інвертну гетероструктури, спостерігається основна смуга випромінювання приблизно на 515 нм і слабка смуга при 650 нм. Однак, порівнюючи спектри ФЛ плівки чистої сполуки 4 і структури ZnO/4, спостерігається істотна різниця в інтенсивності довгохвильової смуги при 650 нм.



Рис. 6.11. Вольт-амперні та вольт-яскравісні залежності типових (а) та інвертних (б) OLED на основі новосинтезованого емітера. Спектри ЕЛ OLED та спектри ФЛ твердотільної плівки сполуки 4 (а) і ZnO/4 гетероструктури (б) представлені у вставках.

Причиною гасіння цієї ексимерної смуги в складній плівці ZnO/4, ймовірно, є передача енергії від емітера до шару ZnO, що фактично зменшує ймовірність утворення ексимеру в емісійній плівці. Вища інтенсивність ексимерного випромінювання під впливом більших значень прикладеної напруги зміщення в інвертній структурі (порівняно з типовою) пояснюється квадратичним ефектом Штарка. Електрофізичні характеристики звичайних та інвертних OLED наведено в таблиці. Слід підкреслити, що використання інвертної схеми OLED є практично зручним для подальшого використання таких IOLED в OLED-панелях з активною матрицею, коли катод IOLED підключений до n-канального TFT (витік) в інтегральній платі з друкованим TFT.

Таблиця 6.3

Пристрій	Напруга вкл., В	Яскравість, кд/м ²	Струмова ефективність, кд/А	Енергеефективність, лм/Вт	Зовнішня квантова ефективність, %
типовий	5.8	16 000	10.0	3.2	3.3
інвертний	11.7	2800	3.0	0.5	1.1

Електрофізичні параметри сформованих гетероструктур

Враховуючи той факт, що сполука 4 є амбіполярним напівпровідником, у роботі вона була додатково використана в якості дірково-транспортного шару для архітектури гібридних світловипромінювальних гетероструктур на квантових точках CdSeS/ZnS. Отриманий пристрій (так званий QLED) мав наступну архітектуру: ITO/CuI/4/QD/TSPO1/TPBI/Ca/Al (енергетична діаграма представлена на рис. 6.12).

Для формування QLED використовували методи осадження з розчину та термовакуумне осадження. На першому етапі, за допомогою поетапного термовакуумного осадження, сформували органічну гетероструктуру ITO/CuI/4. Наступним етапом нанесено квантові точки CdSeS/ZnS на основу ITO/CuI/ 4 за технологією осадження квантових точок з розчину. CdSeS/ZnS диспергували в толуолі у співвідношенні 1 мг/мл. Розчин мав концентрацією наночастинок 15% і концентрацію матриці 85%. Плівка отримувалась методом центрифугування при 1000 об/хв і осушування при 50°С. Екситонно-блокуючий шар ТЅРО1 та електронно-транспортний шар TPBi, як i Ca/Al-катод, наносилися термовакуумним осадженням.



Рис. 6.12. Енергетична діаграма QLED: (а) вольт-амперна, вольт-яскравісна характеристика QLED (б) та спектр електролюмінесценції (вставка, б).

Отриманий QLED характеризувався чистою емісією червоного кольору з 630 електролюмнесценції **FWHM** максимумом спектру HM електролюмінесценції 30 нм. Спектр електролюмінесценції ідентичний спектру фотолюмінесценції CdSeS/ZnS-легованих квантових точок, розчинених у толуолі ($\lambda em = 630$ нм, FWHM = 30 нм). Ефективне перенесення носіїв заряду в емісійний шар забезпечує використання сполуки 4 як дірково-транспортного шару. Представлено електрофізичні характеристики виготовленого QLED у таблиці 6.4. Яскравість пристрою становить 1600 кд*м⁻², а зовнішня квантова ефективність (EQE) – 1,4% (рис. 6.12). Як видно з енергетичної діаграми QLED (рис. 6.12), край валентної зони (VB) квантових точок і НОМО-рівень сполуки 4 (5,5 eB) добре узгоджуються з відповідними рівнями валентної зони (VB) для дірково-інжекційного шару CuI (5,2 eB) та емісійного шару квантових точок (6,0 eB). Конструктивне рішення використання сполуки 4 як дірково-транспортного шару дозволяє зменшити енергетичні бар'єри для дірок між шарами CuI і емісійним шаром, а також виконує роль електронно-блокуючого шару для емісійного шару CdSeS/ZnS (енергетичний бар'єр для такої інжекції становить близько 2 eB), забезпечуючи тим самим електронно-діркову емісійну рекомбінацію, яка відбувається виключно в об'ємі емісійного шару.

Таблиця 6.4

Пристрій	Напруга вкл., В	Яскравість, кд/м ²	Струмова ефективність, кд/А	Енергеефективність, лм/Вт	Зовнішня квантова ефективність, %
QLED	4.0	1600	1.51	0.55	1.5

Електрофізичні параметри сформованого QLED

Слід підкреслити, що яскравісні характеристики виготовленого QLED близькі до тих, що опубліковані в сучасних роботах про дослідження відповідних умов для досягнення чіткої, вузької електролюмінесценції аналогічних квантових точок ядро/оболонка CdSe/ZnS.

6.4. Використання карбазолопохідних сполук для нелегованих OLED та холестеричних рідкокристалічних лазерів.

Завдячуючи відносно високим показникам квантових виходів фотолюмінесценції та іншим флуоресцентним властивостям, новосинтезовані карбазолопохідні сполуки були використані для розробки технології світловипромінювальних гетероструктур та органічного лазера з бездзеркальним принципом оптичного зворотного зв'язку.

У роботі для застосування даних сполук як емісійних шарів були досліджені спектри фотолюмінесценції розведених розчинів сполуки в толуолі,

тетрагідрофурані, диметилформаміді, а також спектри ФЛ чистих плівок синтезованих сполук, які зображені на рис. 6.13.



Рис. 6.13. Спектри фотолюмінесценції в толуені/тетрагідрофурані та диметилформамид та твердих плівок новосинтезованих сполук.

Провівши дослідження тривалості часів загасання ФЛ толуольних розчинів і твердих плівок, виявлено, що час загасання фотолюмінесценції сполуки знаходиться в наносекундному діапазоні, що вказує на те, що природа випромінювання є типовою флуоресценцією. Розчини сполук 1a i 1b показали високий квантовий вихід фотолюмінесценції (PLQY) – 35% і 43% відповідно. Було виявлено, що квантові виходи фотолюмінесценції твердих плівок для обох сполук становлять лише 9%. Значення квантового виходу фотолюмінесценції розведених розчинів ТГФ сполук 2a,b і 3a,b виявилися нижчими за 1%. Однак у твердому стані сполуки 2a,b і 3a,b показали зовнішній квантовий вихід фотолюмінесценції 35%, 23%, 29% і 27% відповідно.

Беручи до уваги високі значення квантового виходу фотолюмінесценції в твердому стані сполук 2a,b i 3a,b, їх використали як світловипромінюючі шари для виготовлення нелегованих OLED. Енергетична діаграма сконструйованих пристроїв наведена на рис. 6.13. Структура виготовлених OLED: ITO/CuI(10 нм)/TCTA(30 нм)/світловіпромінюючий шар (60 нм)/TSPO1(8 нм) /TPBi(30 нм)/Ca/Al.

Сполуки 1a i 1b не використовувалися для нелегованих світловипромінюючих шарів OLED через низькі значення квантових виходів фотолюмінесценції в твердотільній плівці. Дірково-інжекційний шар Cul використовувався в структурі пристрою для зменшення енергетичного бар'єру між роботою виходу (4,7 eB) ITO та HOMO (5,7 eB) дірково-транспортного шару TCTA [111].



Рис. 6.14. Рівноважна енергетична діаграма нелегованих OLED.

Дірково-блокуюючийш ар TSPO1 із глибоким положенням HOMO (6,79 eB) використовувався для запобігання інжекції носіїв заряду зі світловипромінюючого шару через НОМО (6,2 еВ) до електронно-транспортного шару ТРВі [112]. Шар Са та алюмінію (Аl) використовувася як катод в OLED-структурах.



Рис. 6.15. Спектри ЕЛ OLED та спектри ФЛ плівок сполук (а – г). Залежності густини струму та яскравості від напруги для розроблених пристроїв (д).

Спектри електролюмінесценції приладів відповідають спектрам фотолюмінесценції плівок використовувалися сполук, шо ЯК світловипромінювальні шари. Невеликі відмінності можна пояснити або різними типами збудження (оптичним та електричним), що використовуються, або міжмолекулярними взаємодіями (утворенням агрегатів) (рис. 6.15). Спектри електролюмінесценції виготовлених OLED були практично однаковими при різних напругах, що вказує на те, що зона рекомбінації екситонів не зміщувалася від світловипромінюючого шару під дією сильного електричного поля.

На довжині хвилі близько 650 нм спектрометр, який використовується для запису ЕЛ-спектрів, дає артефактний сигнал. Таким чином, плече близько 650 нм, що спостерігається для пристроїв із 3a і 3b, не пов'язане з випромінюванням цих сполук. Цей артефактний сигнал не видно для пристроїв із 2a і 2b, оскільки їх ЕЛ не спостерігалася на цій довжині хвилі. Прилади 2a і 2б характеризувалися небесно-блакитним кольором електролюмінесценції з колірними координатами СІЕ (0,23; 0,44) і (0,22; 0,40) відповідно (рис.6.15а; табл. 6.5).

Таблиця 6.5.

Пристрій	Напруга вкл., В	Макс. яскравість, кд/м ²	Макс. струмова ефективність, кд/А	Макс. зовнішня квантова ефективність, %	СІЕ координати
2a	5.2	16 000	8.1	3.0	(0.23;0.44)
2b	3.2	18 000	7.4	2.8	(0.22;0.40)
3a	3.0	18 800	6.3	2.0	(0.47;0.44)
3b	3.2	13 000	8.5	2.6	(0.44;0.47)

Електрофізичні параметри сформованих гетероструктур

Повна ширина на половині висоти півмаксимуму (FWHM) спектрів електролюмінесценції в діапазоні від 79 нм для пристрою 2b до 100 нм для пристрою 3a, порівняно зі спектрами фотолюмінесценції плівок емітерів, може

бути пояснена різними джерелами збудження, що використовуються (оптичними та електричними). Значення FWHM показали, що електролюмінесценція пристроїв 3a і 3b характеризується меншою чистотою кольору порівняно з приладами 2a і 2b. 3 іншого боку, пристрої 3a і 3b характеризуються широкими спектрами ЕЛ з координатами CIE, близькими до тепло-білого кольору свічення.

Виготовлені пристрої продемонстрували дуже високу яскравість до 18000 кд/м² завдяки конструкторським особливостям розробленої архітектури, збалансованій рухливості дірок і електронів та високому квантовому виходу фотолюмінесценції світловипромінюючих шарів чистих сполук (рис. 6.156, табл. 6.5). Було досягнуто максимальної струмової ефективності 8,5 кд/А для пристрою 36. Пристрої характеризуються відносно низьким спаданням ефективності при високій напруженості електричного поля. Максимальні зовнішні квантові ефективності 2-3% були отримані для пристроїв 2а, 2b, 3а та 3b (табл. 6.5). Цей результат добре узгоджується з вимірюваннями швидкої флуоресценцією використаних емітерів [113]. Такі значення ЕQE нелегованих флуоресцентних пристроїв добре підкреслюють ефективність обраної стратегії молекулярного дизайну та розробленої архітектури пристрою. Електрофізичні розроблені параметри вищі за нещодавно значення EQE легованих флуоресцентних OLED, що містять похідні індоло[3,2-бі]карбазолу, які використовуються як емітерні шари [112].

розчинність Беручи уваги сполуки 2a. спектри ЛО a також фотолюмінесценції, часи загасання фотолюмінесценції та PLQY твердотільної плівки, ця сполука була обрана для виготовлення лазерів на основі холестеричної рідкокристалічної суміші (ChLClaser). На рис. 6.15 представлено типовий спектр відбивання із спектральним діапазоном фотонної забороненої зони для досліджуваних рідкокристалічних комірок, збудження спектр лазера накачування (пік ліворуч при 352 нм на рис. 6.16), а також спектр лазерного випромінювання розгорнутої структури.

Випромінювання (пік у межах правого краю PBG), отриманого на основі розробленого лазера з рідкокристалічними осередками, заповненими

холестеричною сумішшю, легованою сполукою 2а. Рідкий кристал використовувався як фотонна структура зі зворотним зв'язком, тоді як сполука 2а застосована як лазерний барвник.



Рис. 6.16. Спектри відбиття холестеричної рідкокристалічної комірки та холестеричного рідкокристалічного випромінювання лазера на основі сполуки 2а відповідно при ультрафіолетовій лазерній накачці. На вставці показано зелене випромінювання сполуки 2а під дією ультрафіолетової лазерної накачки.

Сполука 2а добре розчиняється у холестеричній суміші КЕТ 90700 (від Jiangsu Hecheng Chemical Materials Co., Ltd (HCCH)), при безпосередньому змішуванні її в ізотропній фазі холестеричного рідкого кристалу без виявленої агрегації або седиментації, в тому числі при лазерній накачці. Відомо, що КЕТ 900 має широкий діапазон температур холестеричної фази з температурою переходу в ізотропній фазі ≈ 80 °C, тому холестеричний крок є практично незалежним від температури [114].

Для суміші холестеричного рідкого кристала та сполуки 2а спостерігали лазерну генерацію на довгохвильовому краю холестеричного спектру пропускання, а саме на довжині хвилі 515 нм (рис. 6.16). Цей результат підтверджує, що оптичний зворотний зв'язок дійсно був отриманий завдяки холеричному рідкому кристалу. Ширина генерованого лазерного піку становила приблизно 3,5 нм згідно із записаним спектром генерації спектрометром з

роздільною здатністю 1 нм. Слід зазначити, що спектр лазерного променя накачування (пік ліворуч при 352 нм на рис. 6.16) був виміряний для відбитого променя від скляної пластини, але не з передньої сторони рідкокристалічної комірки. Це пояснюється тим, що інтенсивність пучка збудження була нижчою, ніж інтенсивність пучка виготовленого рідкокристалічного лазера. Варто зазначити, що поріг накачування легованого барвником холестеричного рідкого кристалу зазвичай становить десятки нДж/імпульс, і це одне з найнижчих значень, про які повідомляється в літературі для інших механізмів генерації [115]. Такий низький поріг регулюється механізмом генерації PhBG, що збільшується зі зменшенням товщини комірки.

Висновки до розділу 6

1. Проведено дослідження механоелектролюмінесцентних властивостей новосинтезованої сполуки, що використовується як емітер y багатофункціональних органічних гетероструктурах, які можуть бути інтегровані в гнучкі електронні пристрої для підвищення їх продуктивності та функціональності.

2. Створено органічну гнучку механохромну гетероструктуру на основі пропілкарбазоліл-сульфобензіміду, яка забезпечує відтворювану деформаційну чутливість електролюмінесценції в діапазоні згину від 0° до 50°, що має велике значення для розробки нових технологій моніторингу в авіаційній та автомобільній електроніці.

3. Досліджено новосинтезовану сполуку як багатофункціональний матеріал для органічних світловипромінювальних структур. Ця сполука функціонує як синій емітер, акцептор в ексиплексних емісійних шарах і матриця для органічних світлодіодів на основі квантових точок, що є ключовим етапом у технології виробництва сучасних електронних дисплеїв.

4. Розроблено флуоресцентні OLED з глибоким синім кольором свічення, які мають вузьку півширину спектру (45 нм) та стабільну струмову ефективність

при різних густинах струму, що відкриває нові можливості для використання в дисплейних і освітлювальних системах високої точності.

5. Вивчено планарні сполуки як багатофункціональні матеріали для створення інвертних та гібридних світловипромінювальних гетероструктур, що дозволяє удосконалити технології виробництва органічних електронних пристроїв і знижувати витрати при їх масовому виробництві.

6. Технології для підключення OLED до сучасних електронних схем: OLED з яскравістю понад 10 000 кд/м² і високою квантовою ефективністю, що мають потенціал для використання в інвертних гетероструктурах та можуть бути інтегровані з польовими транзисторами для створення нових типів інтерфейсів у цифрових платах.

7. Досліджено лазерну генерацію на основі новосинтезованих сполук, похідних трифенілвінілфенілу та дигідроіндолокарбазолу, в бездзеркальних рідкокристалічних фотонних структурах, що є важливим кроком у розвитку технологій для оптоелектронних пристроїв. Лазерна генерація на основі цих сполук характеризується максимумом при 515 нм і спектральною шириною 3,5 нм, що робить їх перспективними для високоточних оптоелектронних технологій.

8. Одержано OLED з різноманітною кольоровою гамою (синій, зелений, жовтий) і стабільною зовнішньою квантовою ефективністю (до 3,0% при 20 мА/см²), яка не змінюється при різних струмах живлення, що робить ці технології перспективними для застосування в дисплейних і освітлювальних пристроях з тривалим терміном служби та низьким енергоспоживанням.

РОЗДІЛ 7

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОБУДОВИ RGB-СИСТЕМ НА ОСНОВІ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ ТА ФОСФОРЕСЦЕНТНИХ ЕМІТЕРІВ

Сьомий розділ дисертації спрямовано на вирішення важливої науковотехнічної пілвишення ефективності органічних задачі світловипромінювальних діодів (OLED) RGB-систем для рахунок за впровадження нових конструктивно-технологічних підходів та використання новосинтезованих флуоресцентних і фосфоресцентних сполук [1*, 7*, 10*]. Особливу приділено проблемі реалізації ефективного увагу синього випромінювання [15*], яке традиційно є найскладнішим у розробці, але критично необхідним для формування повноколірних дисплейних структур.

У межах цього розділу проаналізовано методи стабілізації кольору, шляхи інтеграції різних типів емітерів у багатошарові гетероструктури, а також запропоновано технологічні рішення, які дозволяють забезпечити високу яскравість, тривалу стабільність роботи та покращену зовнішню квантову ефективність кожного з трьох базових каналів (червоного, зеленого та синього) RGB-системи [16*-18*].

7.1. Бензо[бі]карбазол та похідні індолу як емітери для нелегованих синіх органічних світлодіодів RGB системи.

Вибір відповідних матеріалів для кожного шару OLED є важливим етапом формування високоефективних пристроїв. Похідні на основі бензо[бі]карбазолу досі використовувалися в OLED лише як матричні складові, що забезпечують значне підвищення ефективності пристроїв [116] і терміну служби пристроїв [117]. Деякі раніше описані похідні на основі бензо[бі]карбазолу демонстрували високі квантові виходи фотолюмінесценції (PLQYs) (> 60%) [116]; однак вони не використовувалися в OLED як емітери через властивості утворення ексимерів.

В роботі представлено розроблення нелегованих органічних світлодіодів темно-синього кольору емісії з СІЕ (0,21; 0,16), які демонструють максимальну зовнішню квантову ефективність 3,4% на основі новосинтезованих сполук,

похідних нафтиліндолу та бензо[бі]карбазолу. Хороші транспортні властивості та відповідні значення положення енергетичних рівнів, термічна та хімічна стабільність роблять їх хорошими кандидатами для OLED. Для того, щоб оцінити ефективність електролюмінесценції досліджених метил- та нафтилзаміщених похідних індоліл бензо[бі]карбазолу 1-4 як синіх емітерів, виготовлено нелеговані прилади з наступною структурою: ITO/MoO₃(1 нм)/1, 2, 3, 4 або m-MTDATA (60 нм)/TSPO1 (8 нм)/ТРВі (75 нм)/LiF(0,5 нм)/Al (рис. 7.1). Відповідно до світловипромінюючих шарів 1, 2, 3, 4 або m-MTDATA виготовлені пристрої були позначені як пристрої І, ІІ, ІІІ, IV і V відповідно. Пристрій V було виготовлено як еталонний пристрій з урахуванням випромінювання m-MTDATA в синій області, його рівня енергії НОМО, люмінесцентними співмірного енергетичними та за параметрами ЛО досліджуваних сполук, і властивою йому високою рухливістю дірок (рис. 6.1).

Для досягнення хорошої інжекції та транспортування електронів до світловипромінюючих шарів використовувалися шари TSPO1, TPBi і m-MTDATA з урахуванням значень HOMO та LUMO 1, 2, 3, 4 сполуки. Крім інжекційних та транспортних властивостей, TSPO1 використовувався як екситонно-блокуючий шар на межі розділу світловипромінювального шару та електронно-транспортного шару (HOMO TSPO1 (6,79 eB), рис. 7.1). Відзначимо, що на відміну від TPBi, TSPO1 не є ексиплексоутворюючим матеріалом і, в свою чергу, унеможливлює утворення ексиплексів на межі розподілу світловипромінювального шару та електронно-транспортного шару.

Виготовлені прилади I-V характеризувались емісією в високоенергетичній області спектру, спектри електролюмінесценції яких схожі до спектрів фотолюмінесценції досліджуваних емітерів (рис. 7.1). Форми спектрів електролюмінесценції були практично однаковими при різних прикладених напругах. Низькоенергетичне плече, що спостерігається в спектрах ЕЛ приладів I i V, вплинуло на чистоту кольору. Відомо, що емітер m-MTDATA завдяки своїй планарній структурі характеризується ексимерним випромінюванням у твердотільній плівці. Ексимери утворюються внаслідок резонансної взаємодії

молекул із сусідніми незбудженими молекулами. Низькоенергетичні плечі, що спостерігаються в спектрі електролюмінесценції пристрою на основі 1, очевидно, також зумовлені утворенням ексимерів.



Рис. 7.1. Енергетична діаграма сформованих пристроїв (а), спектри електролюмінесценції (б), графіки залежності густини струму/яскравості від напруги (в) та графіки залежності струмової ефективності/зовнішньої квантової ефективності від густини струму (г) для пристроїв І–V.

Напруги включення пристроїв I-V спостерігалися в діапазоні від 3,9 до 6,3 В, при цьому максимальна яскравість і максимальна зовнішня квантова ефективність (EQE) не перевищували 1380 кд/м² і 0,56% відповідно (рис. 6.1в, г, табл. 7.1). За винятком пристрою I, отримані вищі вихідні характеристики виготовлених пристроїв порівняно з еталонним пристроєм V. На відміну від емітера m-MTDATA, що використовується в пристрої V, сполуки 2, 3 і 4 характеризуються амбіполярною та добре збалансованою рухливістю дірок і

Таблиця 7.1

Пристрій ILO/WoO ³	.(м Напруга вкл., В 1/(м – 1)	Макс. яскравість, кд/м ² W-M и	Д Макс. струмова ефективність, кд/А мн	ми Макс. енерго- ефективність, лм/Вт ин 8)	Макс. зовнішня 1941/1 квантова ефективність, 84	СІЕ координати координати
I: 1	4.6	490	0.06	0.025	0.03	(0.19;0.24)
II: 2	6.3	920	0.46	0.15	0.34	(0.18;0.14)
III:3	6.3	1170	0.57	0.23	0.56	(0.19;0.11)
IV:4	3.9	1380	0.73	0.44	0.54	(0.18;0.14)
V:m- MTDATA	4.9	145	0.35	0.14	0.25	(0.17;0.16)
А: (2(50нм)/	4.4	17700	9.8	3.2	3.4	(0.21:0.16)
PDB(20 нм))						()
В (4(50нм)/ Bphen(20 нм))	3.6	14946	5.7	3.6	2.0	(0.23;0.20)

Електрофізичні параметри сформованих пристроїв

3 метою оптимізації продуктивності електролюмінесценції нафтилзаміщених похідних індоліл бензо[бі]карбазолу, нелеговані пристрої A і В були розроблені з використанням сполук 2 і 4 як емітерів на основі результатів, описаних вище. Структура та характеристики пристроїв A та B представлені на рис. 7.2а та в таблиці 7.1.

У пристроях A та B CuI використовувався як дірково-інжекційний шар. 2-(4-біфеніліл)-5-(т-бутилфеніл)1,3,4-оксадіазол (PDB) і BPhen використовували як електронно-транспортні шари для пристроїв A і B відповідно. Cs₂CO₃ використовувався як додатковий електронно-інжекційний шар, а Al – в якості катоду.

Товщини цих функціональних шарів були оптимізовані, щоб отримати нижчу напругу включення, що додатково підвищило вихідну продуктивність пристроїв A і B у порівнянні з приладами I–V (табл. 7.1).



Рис. 7.2. Спектри електролюмінесценції пристроїв А та В (а) та вольтамперна, вольт-яскравісна залежності сформованих пристроїв (б).

Спектри електролюмінесценції пристроїв A і B на основі сполук 2 і 4 складали дуже схожі на спектри електролюмінесценції приладів II і IV (рис. 7.2). Один чітко виражений вузький пік і довгохвильовий хвіст характеризують спектри приладів на основі сполук 2 і 4. Плече в довгохвильовій області спектру, що присутнє в спектрах електролюмінесценції приладів A і B, які

характеризуються більш тонкими структурами приладів, відсутнє в спектрах електролюмінесценції приладів II і IV з більшою товщиною гетероструктури. Очевидно, це можна пояснити утворенням ексимерів під дією високого електричного поля в OLED з тонкими структурами [118]. Різниця у формах спектрів електролюмінесценції призводить до невеликих відмінностей у колірних координатах оптимізованих приладів A і B у порівнянні з приладами II і IV (табл. 7.1).

Різні матеріали для електротранспортних шарів були обрані з урахуванням різних значень рухливості електронів сполук 2 і 4. Рухливість електронів BPhen становить близько 10^{-4} см²/Bc, тоді як у PBD вона коливається від 2×10^{-5} до 4×10^{-5} см²/B. На рис. 7.2, а і б показані вихідні характеристики нелегованих OLED. Пристрої демонструють відносно низькі значення напруги включення та високу яскравість, яка досягає 17 700 кд/м². Зовнішня квантова ефективність досягає 3,4%. Вищу яскравість і EQE пристрою A можна пояснити архітектурою пристрою з врахуванням низьких енергетичних бар'єрів між вибраними функціональними шарами (рис. 7.1), більш збалансованим співвідношенням дірок і електронів у світловипромінюючих шарах та високим квантовим виходом фотолюмінесценції.

7.2. Дифенілетеніл- та метилфенілетеніл-заміщені трифеніламіни як ефективні емітери зеленого кольору свічення RGB-системи.

Як наступну складову RGB-системи розроблено світловипромінювальні гетероструктури зеленого кольору свічення на основі новосинтезованих сполук, колірні координати яких максимально наближені до стандартів RGB CIE 1931. Для реалізації цих пристроїв було використано матеріал — дифенілетеніл- та метилфенілетеніл-заміщений трифеніламін, що характеризується високою рухливістю носіїв заряду та хорошими енергетичними параметрами.

OLED були виготовлені шляхом вакуумного осадження органічних напівпровідникових шарів і металевих електродів на попередньо очищену скляну підкладку з покриттям ITO під вакуумом 10⁻⁵ торр. Пристрої виготовляли

шляхом поетапного осадження різних функціональних органічних шарів. Шари сполук 1 або 2 використовували як дірково-транспортний та емісійні шари. Як дірково-інжекційний шар застосовували CuI. Відповідно до цього, робота виходу CuI нижча, ніж HOMO-1 або HOMO-2 сполук, тому шар CuI повністю зменшив енергетичний бар'єр між ITO та сполуками 1 або 2 у виготовлених OLED. Через високу рухливість дірок 1 і 2 та їхнє високе положення рівня LUMO (прибл. –2 еВ) плівки 3,6-ді(9-карбазоліл)-9-(2-етилгексил)карбазолу (TCz1) та Alq₃ використовувалися як ефективні дірково-блокуючі та електронно-транспортні шари, які сприяють балансу носіїв зарядів у світловипромінювальному шарі та забезпечують ступінчастий перенос електронів від катода Ca:Al до емісійного шару. Конструкції розроблених пристроїв подано (рис.7.3):

Пристрій (А): ITO/CuI/1/TCz1/Ca:Al Пристрій (В): ITO/CuI/1/Alq3/Ca:Al Пристрій (С): ITO/CuI/2/TCz1/Ca:Al Пристрій (D): ITO/CuI/2/Alq3/Ca:Al.



Рис. 7.3. Енергетична діаграма розроблених пристроїв А-D.

Показані спектри електролюмінесценції OLED (рис. 7.4), структури яких описані вище. Форми спектрів електролюмінесценції приладів A і C подібні до спектрів фотолюмінесценції твердих плівок 1 і 2 відповідно. Враховуючи значення енергетичних рівнів НОМО та LUMO (рис. 7.3а), TCz1 використовувався як електронно-інжекційний шар, так і як дірково-блокуючий шар у пристроях A і C.

Пристрої В і D, що містять шари Alq3, характеризуються широкими смугами випромінювання з батохромними зсувами порівняно зі спектрами

флуоресценції вакуумно нанесених плівок 1 і 2. Електролюмінесценція пристроїв В і D демонструє суперпозицію смуг випромінювання 1 або 2 зі смугами випромінювання Alq3. Електронно-діркова рекомбінація відбувається в об'ємі шарів 1 або 2 і Alq3, які забезпечують збуджені стани в цих шарах під дією зовнішнього електричного поля.



Рис. 7.4. Спектри електролюмінесценції OLED (а) та спектри фотолюмінесценції розчину і плівок новосинтезованих сполук (б). Спектри RGB-системи CIE 1931 (в).

Електрофізичні характеристики приладів А-D наведено на рис. 6.5. Усі прилади продемонстрували відносно високі показники ефективності для флуоресцентних OLED. Зона рекомбінації розташована на органічно-органічній межі, подалі від контактів ITO та Ca, що конструктивно зменшує гасіння електролюмінесценції. Пристрої характеризувалися низькими напругами включення (приблизно 3,0-3,5 В), що свідчить про відсутність енергетичних бар'єрів як для дірок, так і для електронів у гетероструктурах.



Рис. 7.5. Залежності густини струму від напруги та яскравісні характеристики (а) і залежності струмової ефективності від густини струму (б) OLEDs.

В роботі також продемонстровано ефективність використання новосинтезованого матеріалу з низьким значенням потенціалу іонізації у вигляді екситонно-блокуючого шару з високим значенням триплетного рівня, що підвищує ефективність і стабільність фосфоресцентної гетероструктури зеленого кольору свічення RGB стандарту. Вирішено проблему низької зовнішньої квантової ефективності фосфоресцентних пристроїв завдяки використанню конструктивних рішень, що мінімізують триплет-триплетну анігіляція (TTA), триплет-поляронне гасіння люмінесценції (TPQ) та дисоціацію екситонів на вільні носії.

З цією метою на основі новосинтезованих сполук були виготовлені два типи електролюмінесцентних пристроїв: без (А) і з (В) екситонно-блокуючим шаром (EBL) з використанням термовакуумного осадження органічних напівпровідникових шарів і металевих електродів. Пристрої були виготовлені шляхом поетапного осадження, а також спільного осадження «гість-господар» ТСТА та Ir(ppy)3 (EML) системи.

Енергетична діаграма пристроїв A і B, показані на рис. 7.6, мають наступну структуру:

(A) ITO/m-MTDATA (10 nm)/TCTA:Ir(ppy)3 (10%, 60 nm)/Bphen (10 nm)/Ca/Al

(B) ITO/m-MTDATA(7 nm)/2 (3 nm)/TCTA:Ir(ppy)3 (10%, 60 nm)/ Bphen (10 nm)/Ca/Al



Рис. 7.6. Енергетичні зонні діаграми пристроїв А і В та хімічні структури матеріалів, що використовуються в OLED (б).

Як показано на рис. 7.7 а, б, спектри електролюмінесценції для двох пристроїв A і B ідентичні. Однак напруга включення приладу Б з наявним екситонно-блокуючим шаром при яскравості 1 кд/м² вище, ніж у пристрою A (тобто 3,5 B і 4,0 B відповідно).

Максимальна струмова та енергоефективність пристрою В з ЕВL становили як 80,1 кд/А і 31,4 лм/Вт відповідно, що відповідає приблизно 50% збільшенню порівняно з стандартним пристроєм А без електронно-блокуучого шару (41,8 кд/А і 16,7 лм/Вт). Максимальна зовнішня квантова ефективність (EQE) пристрою В досягає 23,2%, що набагато вище, ніж у еталонного пристрою (12,1%).



Рис. 7.7. Нормовані спектри електролюмінесценції (а), вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики (б), залежність струмової ефективності та енергоефективності від яскравості (в) і залежність зовнішньої квантової ефективності від яскравості (г) для пристроїв А та В.

Важливо зазначити, що максимальне значення зовнішньої квантової ефективності пристрої A і B досягають при високій і практичній яскравості 4100 5500 кд/м², відповідно і низькій густині струму 10-20 мА/см². Застосування конструктивного рішення відбору і введення додаткового функціонального шару забезпечило підвищення ефективності та зниження напруги включення пристрою.

7.3. Розроблення світловипромінювальних гетероструктур червоного кольору свічення RGB-системи.

Одним з трьох основних кольорів RGB-системи є червоний колір свічення з доволі вузьким спектром емісії та чистими колірними координатами. Враховуючи пригнічену агрегацію новосинтезованих сполук — похідних ВОДҮРІ — у твердому стані та прийнятні стоківські зсуви, які запобігають реабсорбції світла та самогасінню флуоресценції, ці сполуки були вибрані та імплементовані як емісійні шари для легованих і нелегованих червоних OLED з вузькими спектрами електролюмінесценції, що задовольняють умови RGB-системи. Енергетична діаграма сформованих гетероструктур наведена на рис. 7.8.

Враховуючи значення квантових виходів фотолюмінесценції у твердій плівці (1 – 5%, 2 – 7%, 3 – 9%, 4 – 2%) і положення рівнів LUMO та HOMO, були розроблені архітектури та сформовані гетероструктури на основі сполук 2 (пристрої A, C) та 3 (прилади B, D). Нелеговані гетероструктури були оптимізовані з використанням CBP-сполуки як матриці для утримання екситонів гостьової компоненти BODIPY 2 і 3 (пристрої C і D відповідно) в емісійному шарі.

Пристрої A і C характеризуються «чистим» випромінюванням червоного кольору з максимумом електролюмінесценції при 655 нм і повною шириною на половині максимуму (FWHM), що дорівнює лише 45 нм.



Рис. 7.8. Енергетичні діаграми виготовлених OLED A, B (a) і C, D (b); спектри ФЛ тонких твердих плівок сполук 2 і 3 зі спектрами ЕЛ приладів А–D.

Слід зауважити, що для пристроїв В і D компонента «матриця- господар» вибрана з урахуванням ступеня полярності для забезпечення спектрального зсуву випромінювання гостьової компоненти в довгохвильову область спектру. Таким чином, пристрої характеризуються спектром емісії, близьким до

інфрачервоного випромінювання (максимум електролюмінесценції при 695 нм) і FWHM близько 60 нм, що робить їх перспективними гетероструктурами для біомедичного застосування.

Основна відмінність у спектральній ширині електролюмінесценції та фотолюмінесценції зумовлена підвищеною молекулярною жорсткістю сполук 2 і 3 у тонких термовакуумно нанесених плівках пристрою А, що впливає на придушення випромінюючих вібронних флуоресцентних переходів.



Рис. 7.9. Залежності струмової ефективності, енергоефективності та зовнішньої квантової ефективності від густини струму для пристроїв А–D.

Основна відмінність у спектральній ширині електролюмінесценції та фотолюмінесценції зумовлена підвищеною молекулярною жорсткістю сполук 2 і 3 у тонких плівках, нанесених термовакуумним методом, у пристрої А, що впливає на придушення випромінювальних вібронних флуоресцентних

переходів. На спектрах фотолюмінесценції спостерігається додаткова смуга близько 525 нм (рис. 7.8в, г), яка, ймовірно, відповідає випромінюванню агрегатів досліджуваних сполук, що утворюються в твердій плівці. Яскравісні параметри та параметри ефективності виготовлених пристроїв представлені на рис. 7.9, а також узагальнені в таблиці 7.2.

Розроблені OLED демонструють стабільну яскравість у широкому діапазоні густин струму. Нелеговані пристрої A і B характеризуються високою напругою включення, однак оптимізовані (леговані) пристрої B і D очікувано демонструють зниження напруги включення (табл. 7.2). Крім того, використання CBP як матриці збільшує зовнішню квантову ефективність і яскравість легованих пристроїв C і D порівняно з нелегованими (рис. 7.9; табл. 7.2).

Таблиця 7.2

	1				
Пристрій	Напруга вкл., В	Яскравість, кд/м ² при 15 В /макс	Струмова ефективність, кд/А при 100/1000 кд/ м ²	Зовнішня квантова ефективність, % при 100/1000 кд/ м ²	CIE 1931 (x,y)
А	6.6	1900/1900	0.45/0.47	1.3 / 1.3	(0.55;0.28)
В	9.0	700/3900	0.7/1.0	1.0 /1.5	(0.42;0.28)
С	6.2	2200/2200	0.7/0.6	2.0/1.9	(0.55;0.28)
D	5.2	3800/3800	1.49/1.55	2.2 /2.3	(0.42; 0.28)

Електрофізичні параметри сформованих пристроїв А-D

Одним із технологічних підходів формування не лише флуоресцентних, а й фосфоресцентних гетероструктур червоного кольору свічення є використання системи «гість-господар», що забезпечує максимальне задіяння триплетних екситонів у випромінювальній рекомбінації.

Підбір матриці, а також її енергетичні, люмінесцентні, термічні та інші властивості відіграють важливу роль у побудові ефективної архітектури пристрою. З цією метою вивчено вплив морфологічних властивостей матричної компоненти, які безпосередньо залежать від технології нанесення плівок, на ефективність емісійного шару і всієї гетероструктури загалом.

В роботі використано два новосинтезовані біполярні матеріали-господарі для зелених і червоних PhOLED на основі карбазолу як акцептора та фенотіазину як донорного фрагмента (рис. 7.10).

Розроблені пристрої мали таку архітектуру (рис. 7.10):

ITO/CzBisPhen:Ir(ppy)3(45nm)/Bphen(35nm)/Ca:Al(deviceIA);

ITO/CzMonoPhen:Ir(ppy)3(45 nm)/Bphen (35 nm)/Ca:Al (device IB);

ITO/m-MTDATA (30 nm)/CzBisPhen:Ir(ppy)3 (20 nm)/Bphen (30 nm)/Ca:Al (device IIA);

ITO/m-MTDATA (30 nm)/ CzMonoPhen:Ir(ppy)3 (20 nm)/Bphen (30 nm)/Ca:Al (device IIB);

ITO/m-MTDATA (30 nm)/CzBisPhen:Ir(piq)2(acac) (20 nm)/ Bphen (30 nm)/Ca:Al (device IIIA);

ITO/m-MTDATA (30 nm)/ CzMonoPhen:Ir(piq)2(acac) (20 nm)/Bphen (30 nm)/Ca:Al (device IIIB).



Рис. 7.10. Енергетичні діаграми розроблених приладів.

В розробленій архітектурі пристроїв 4,4',4"-трис [феніл(мтоліл)аміно]трифеніламін (m-MTDATA) використовувався як дірковотранспортний шар [119], а 4,7-дифеніл-1,10-фенантролін (Bphen) — як електронно-транспортний та дірково-блокуючий шар. (Ir(ppy)₃) та (Ir(piq)₂-(acac)) слугували гостьовою компонентою емісійного шару. Верхній катод – шар кальцію, покритий шаром алюмінію.

Спектри електролюмінесценції виготовлених PhOLED характеризувалися випромінюванням у зеленій та червоній області спектру. Координати колірності (x, y) Міжнародної комісії Eclairage (CIE) – (0,30; 0,63) і (0,68; 0,31) для зеленого і червоного пристроїв відповідно. Крім того, спектри електролюмінесценції досліджуваних PhOLED повністю відповідають спектрам фотолюмінесценції $Ir(piq)_2(acac)$ підтверджує. емітерів $Ir(ppy)_3$ [120], та ЩО ЩО електролюмінесценція відповідає емісії гостьової компоненти, а саме металоорганічних комплексів $Ir(ppy)_3$ та $Ir(piq)_2(acac)$.

Смуги випромінювання m-MTDATA та Bphen не спостерігаються в спектрах електролюмінесценції приладів. Енергетичні діаграми, показані на рис. 7.10, вказують на ефективну інжекцію дірок від матричної компоненти CzBisPhen i CzMonoPhen до легуючих домішок Ir(ppy)₃ i Ir(piq)₂(acac). Оскільки бар'єри для інжекції електронів від електронно-транспортних шарів до емітерів є нижчими, ніж бар'єри для інжекції від електронно- транспортних шарів до молекули господаря, механізм емісії — це пряма рекомбінація інжектованих зарядів (захоплення носія) в випромінювальному шарі.

Рисунок 7.11 демонструє залежність густини струму від напруги та графіки залежності яскравості від напруги виготовлених пристроїв. Для приладів IIA та IIB спостерігалися значення 2,5 В напруги включення (Von), тоді як Von = 3,8 В були зареєстровані для пристроїв без шару m-MTDATA (пристроїв IA та IB). Цей результат підтверджує покращення балансу носіїв заряду в емісійному шарі після введення додаткового дірково-транспортного шару m-MTDATA, який зменшив потенційний бар'єр для дірок у пристроях IIA та IIB. Використання додаткового шару m-MTDATA також покращує інші характеристики пристроїв. Максимальні яскравості 27 262 кд/м² і 58 974 кд/м² (при 7,5 В) були зареєстровані для приладів IIA та IIB відповідно, тоді як максимальні яскравості 2 698 і 3 235



кд/м² спостерігалися відповідно для приладів ІА та ІВ при однаковій напрузі (рис. 7.11).

Рис. 7.11. Характеристики PhOLEDs: залежність густини струму від напруги та яскравості від напруги (а), струмової ефективності від густини струму (б), зовнішньої квантової ефективності від густини струму (в).

Напруга включення 2,5 В і максимальна яскравість 59 558 кд/м² і 59 110 кд/м² спостерігалися для пристроїв ША та ШВ відповідно (рис. 7.11). Максимальна струмова ефективність 74,1 кд/А та енергоефективність 47,5 лм/Вт зареєстровані для пристрою ШВ (рис. 7.11, табл. 7.3).

Таблиця 7.3.

Пристрій	Напруга вкл., В	Макс. яскравість, кд/м ²	Макс. струмова ефективність, кд/А	Макс. енергоефективність, лм/Вт	Макс. зовнішня квантова ефективність, %
IA	3.5	4995 (9.0B)	6.89	5.4	1.8
IB	3.5	3235 (7.5B)	4.45	2.5	1.16
IIA	2.5	29 913 (6.5B)	49.4	34.1	12.9
IIB	2.5	58 974 (7.5B)	74.1	47.5	20.0
IIIA	2.5	59 558 (10.0B)	28.2	40.6	7.2
IIIB	3.0	59 110 (10.0B)	37.4	29.6	10.5

Електрофізичні параметри сформованих структур

Процеси гасіння, такі як триплет-триплетна анігіляція (TTA) і перенесення енергії до поляронів заряджених молекул (гасіння триплет-поляронів (TPQ)), сприяють спаданні квантової ефективності PhOLED при високій яскравості.

В роботі проведено дослідження морфологічних властивостей шарів гістьгосподар (CzBisPhen та CzMonoPhen) та Ir(III) на ефективність і інші електрофізичні параметри гетероструктур. Морфологія плівок досліджувалася за допомогою атомно-силової мікроскопії (ACM). На рис. 7.12а показано типове ACM 3D топографічне зображення шару CzBisPhen:Ir(ppy)₃, отримане в повітрі за допомогою контактного режиму. Топографія показує випадковий розподіл поверхні, орієнтованих під різними кутами один до одного, без вказаного напрямку. Визначено середню висоту поверхневих структур приблизно 4,8 нм. Встановлено, що середньоквадратична шорсткість (Rq) становить 1,62 нм.

На рис. 7.12б показано топографію поверхні шару CzMonoPhen:Ir(ppy)₃, який значно відрізняється від шару CzBisPhen:Ir(ppy)₃.



Рис. 7.12. Характеристики AFM 3D топографічних зображень із нормалізованою віссю Z у нм: (a) CzBisPhen:Ir(ppy)₃, (b) CzMonoPhen:Ir(ppy)₃, (c) CzBisPhen:Ir(piq)₂(acac) та (d) шари CzMonoPhen:Ir(piq)₂(acac).

Результати аналізу АСМ свідчать про те, що нижчі значення Rq можуть бути досягнуті з використанням матричної складової CzMonoPhen порівняно з CzBisPhen. CzBisPhen i CzMonoPhen показали відносно подібні властивості, такі як рухливість дірок, енергії синглетних і триплетних станів, а також теплові властивості. Однак спостерігався значний вплив морфології шарів сумішей CzBisPhen i CzMonoPhen з емітерами Ir(III) на яскравість і ефективність досліджуваних PhOLED (рис. 7.12 і табл. 7.2).

Упакування молекул гість-господар системи під час процесу осадження залежить не тільки від технологічних режимів осадження, а й від відмінностей у морфологічних властивостях поверхні. Шорсткість поверхні та межі розділу є критичним фактором, відповідальним за властивості електричних пристроїв. Упакований інтерфейс π-π упакування між молекулами, який має низьке значення шорсткості поверхні Rq, може покращити інжекційний струм між шарами і тим самим сприяти балансу дірок/електронів, який є сприятливим для рекомбінації екситону.

Висновки до розділу 7

1. Проведено дослідження фотофізичних і кінетичних властивостей новосинтезованих сполук, що дозволило визначити оптимальні матеріали та методи нанесення емісійних шарів для виготовлення флуоресцентних OLED із глибоким синім, синім, зеленим і червоним випромінюванням, інтегрованих у RGB колірну систему.

2. Розроблено технологічні підходи, що забезпечують стабільні світлові параметри флуоресцентних структур та високу ефективність струмопередачі в гетероструктурах при різних густинах струму.

3. Вивчено морфологічні особливості функціональних шарів і їхній вплив на ефективність роботи OLED-структур, що дозволило вдосконалити процеси створення і формування шарів для покращення технологічних характеристик гетероструктур.

ВИСНОВКИ

В дисертації наведені актуальні рішення глобальних науково-прикладних проблем покращення яскравості, ефективності та якості кольору приладів сучасних дисплейних технологій та систем дифузного освітлення, шляхом впровадження нових концептуальних конструкторсько-технологічних рішень формування мультифункціональних світловипромінювальних органічних та гібридних гетероструктур на основі новосинтезованих донорно-акцепторних низькомолекулярних органічних та нанорозмірних неорганічних і металоорганічних напівпровідників.

За результатами дисертації зроблені наступні висновки:

1. Вперше розроблені органічні світловипромінювальні структури на основі карбазоловмісних напівпровідників, новосинтезованих амбіполярних шо демонструють наближені до рекордних значень зовнішню квантову ефективність органічних електролюмінесцентних пристроїв RGB колірної системи (від 9 % до 14,1 %) за рахунок розроблених архітектурних та технологічних рішень. Такий підхід уможливив мінімізувати енергію синглеттриплетного розщеплення в світловипромінювальних гетероструктурах до значень, при яких теплової енергії при кімнатній температурі достатньо для активації зворотного міжкомбінаційного переходу сприяючи, таким чином, перетворенню триплетів у синглетний стан і як результат до значного підвищення ефективності та яскравісних параметрів структур.

2. Вперше експериментально досліджено внутрішньомолекулярну та міжмолекулярну затриману флуоресценцію методом електролюмінесцентного парамагнітного резонансу для гетероструктури (ITO/CuI/TCTA/pCNBCzoCF3/m-MTDATA/pCNBCzoCF3/BCP/Ca/Al) з метою оптимізації технології формування WOLED з багатоканальною емісією. На основі експериментальних даних розраховано екситонний радіус (≥ 1,2 нм) та значення енергетичних щілин між першим збудженими синглетним та триплетним станами для внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного екситонів (ΔEST в межах 33-45 meV).

3. Вперше, на основі новосинтезованого бікарбазолу та комплексних експериментальних досліджень, розроблено архітектуру та запропоновано технологічні рішення формування високоефективного WOLED з багатоканальною емісією 53,8 кд/А, 19,3 лм/Вт, 17,0 %, що генерує «теплий» білий колір електролюмінесценції, характеристики якого є перспективними для застосування в новітніх системах дифузного освітлення.

4. Вперше, на основі новосинтезованих матричних та гостьових органічних напівпровідників досліджено технологічних вплив концентрації емітерної домішки, природи дипольного моменту компонент, швидкості осадження функціональних плівок системи "господар-гість" та використання додаткових екситон-блокуючих шарів на мінімізацію процесу «гасіння» триплетних екситонів в умовах високого енергоспоживання OLED. Як наслідок, вдалося досягти підвищення ефективності та яскравості свічення розроблених гетероструктур на більше ніж 50%.

Розробленно 5. конструкції та технології отримання гнучких механолюмінісцентних органічних електролюмінесцентних гетероструктур та ефективних гнучких OLED, оптимізація їх структури шляхом імплементації додаткових функціональних шарів. Розроблена гетероструктура деформаційною чутливістю характеризується відтворюваною електролюмінесценції в діапазоні згину від 0° до 50°.

6. Проведено модифікації плівок нанорозмірних органічних та неорганічних напівпровідників шляхом варіювання технологічних умов їх осадження у вакуумі та з розчину, що забезпечило керування спектральним складом випромінювання (від 100 нм до 3,5 нм) та способом інтеграції OLEDs як піксельного елемента системи відображення інформації з активною матрицею.
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (2010). External quantum efficiency of organic light-emitting devices with fluorescent and phosphorescent materials. Journal of Applied Physics, 93(6), 3610–3615. <u>https://doi.org/10.1063/1.3542356</u>

2. Bardi, B., Giavazzi, D., Ferrari, E., Iagatti, A., Di Donato, M., Phan Huu, D. K. A., Di Maiolo, F., Sissa, C., Masino, M., Lapini, A., & Painelli, A. (2023). Solid state solvation: A fresh view. Materials Horizons, 10(10), 4172–4182. https://doi.org/10.1039/D3MH00988B

3. Cai, X., Liu, Y., Zhang, D., Zhang, Y., & Duan, L. (2020). Exciplex-based thermally activated delayed fluorescence emitters for high-performance OLEDs. Advanced Functional Materials, 30(13), 1906954. https://doi.org/10.1002/adfm.201906954

4. Endo, A., Sato, K., Yoshimura, K., Kai, T., Kawada, A., Miyazaki, H., & Adachi, C. (2009). Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light-emitting diodes. Applied Physics Letters, 98(8), 083302. <u>https://doi.org/10.1063/1.3488030</u>

5. Etherington, M. K., Gibson, J., Higginbotham, H. F., Penfold, T. J., & Monkman, A. P. (2022). Thermally activated delayed fluorescence: Polarity, rigidity, and disorder in condensed phases. Journal of the American Chemical Society, 144(3), 1046–1058. <u>https://doi.org/10.1021/jacs.2c05537</u>

6. Feng, Q., Zhu, S., Wang, B., Yu, F., Li, H., Yu, M., Xu, M., & Xie, L. (2024). Thermally activated delayed fluorescence macrocycles for organic light-emitting diodes. Advanced Functional Materials, 34(14), 2312622. <u>https://doi.org/10.1002/adfm.202312622</u>

7. Ferraro, V., Bizzarri, C., & Bräse, S. (2024). Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials based on earth-abundant transition metal complexes: Synthesis, design and applications. Advanced Science, 11(34), 2404866. https://doi.org/10.1002/advs.202404866 8. Grundmann, M. (2021). Organic semiconductors. In The physics of semiconductors (Graduate Texts in Physics). Springer. <u>https://doi.org/10.1007/978-3-030-51569-0_18</u>

9. Hasegawa, S., Ueda, S., & Nomura, H. (2021). Long-persistent luminescence from an exciplex-based organic light-emitting diode. Advanced Materials, 33(23), 2008844. <u>https://doi.org/10.1002/adma.202008844</u>

10. Hofle, S., Bernhard, C., Bruns, M., Kubel, C., Scherer, T., Lemmer, U., & Colsmann, A. (2015). Charge generation layers for solution processed tandem organic light emitting diodes with regular device architecture. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(14), 8132–8137. <u>https://doi.org/10.1021/am508349b</u>

11. Hong, K., & Lee, J. L. (2012). Charge generation mechanism of metal oxide interconnection in tandem organic light emitting diodes. The Journal of Physical Chemistry C, 116(10), 6427–6433. <u>https://doi.org/10.1021/jp210934a</u>

12. Jameson, D. M., & Croney, J. M. (2001). Fluorescence spectrometry: Recent developments and applications. Analytical Chemistry, 73(12), 2605–2615. https://doi.org/10.1021/ac010125g

13. Jing, L., Kershaw, S. V., Kipp, T., Kalytchuk, S., Ding, K., Zeng, J., Jiao, M., Sun, X., Mews, A., Rogach, A. L., & Gao, M. (2015). Insight into strain effects on band alignment shifts, carrier localization, and recombination kinetics in CdTe/CdS core/shell quantum dots. Journal of the American Chemical Society, 137(5), 2073–2084. <u>https://doi.org/10.1021/ja5127352</u>

 Kabra, D., Lu, L. P., Song, M. H., Snaith, H. J., & Friend, R. H. (2010).
 Efficient single-layer polymer light-emitting diodes. Advanced Materials, 22(28), 3194–3198. <u>https://doi.org/10.1002/adma.200904258</u>

15. Kalyani, N. T., Swart, H. C., & Dhoble, S. J. (2017). Principles and applications of organic light emitting diodes (OLEDs). Elsevier. https://doi.org/10.1016/C2016-0-04466-0

16. Kasha, M. (1950). Characterization of electronic transitions in complex molecules. Journal of Chemical Physics, 18(1), 44–49. https://doi.org/10.1063/1.1747632 17. Kéna-Cohen, S., & Forrest, S. R. (2010). Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. Nature Photonics, 4(6), 371–375. <u>https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.86</u>

18. Kershaw, S. V., Liu, X., & Rogach, A. L. (2019). Advances in the synthesis and applications of fluorescent nanoparticles. Nano Today, 28, 100743. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100743

19. Kim, Y., Lee, J., & Cho, J. (2018). Recent advances in the development of fluorescent materials for optoelectronic applications. Nature Communications, 9(1), 4503. <u>https://doi.org/10.1038/s41467-018-07006-7</u>

20. Kumar, V., Gupta, S., & Manoharan, M. (2023). Blue emitting exciplex for yellow and white organic light-emitting diodes. Frontiers of Optoelectronics, 16(1), 36–47. https://doi.org/10.1007/s12200-023-00037-9

21. Lakowicz, J. R. (2006). Principles of fluorescence spectroscopy (3rd ed.). Springer. <u>https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4</u>

22. Liu, Y., Tang, X., & Yang, X. (2017). Thermally activated delayed fluorescence: New materials and devices. Chemical Society Reviews, 46(6), 1526–1540. <u>https://doi.org/10.1039/c6cs00944a</u>

23. Penfold, T. J., Dias, F. B., & Monkman, A. P. (2023). The golden age of thermally activated delayed fluorescence materials: Design and exploitation. Chemical Reviews. <u>https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00755</u>

24. Pourjavad, M. A., & Farjamtalab, I. (2020). Numerical simulation of multilayer organic light-emitting diodes with host–guest emissive layer: The role of defect states. Optical and Quantum Electronics, 52(9), 1–12. https://doi.org/10.1007/s11082-020-02524-y

25. Qiu, W., Liu, D., Li, M., Cai, X., Chen, Z., He, Y., Liang, B., Peng, X., Qiao, Z., Chen, J., Li, W., Pu, J., Xie, W., Wang, Z., Li, D., Gan, Y., Jiao, Y., Gu, Q., & Su, S.-J. (2023). Confining donor conformation distributions for efficient thermally activated delayed fluorescence with fast spin-flipping. Nature Communications, 14(1). https://doi.org/10.1038/s41467-023-38197-y Resch-Genger, U., Grabolle, M., Cavaliere-Jaricot, S., Nitschke, R., & Nann,
 T. (2008). Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. Nature Methods,
 5(9), 763–775. <u>https://doi.org/10.1038/nmeth.1248</u>

27. Rogach, A. L., Yarema, M., & Mews, A. (2016). Quantum dots: Synthesis, properties, and applications. Journal of Materials Chemistry C, 4(30), 7152–7165. https://doi.org/10.1039/c6tc01763d

28. Rumbles, G., & Scholes, G. D. (2016). Excitons in nanoscale systems. Nature Materials, 15(1), 15–16. <u>https://doi.org/10.1038/nmat4508</u>

29. Serevičius, T., Skaisgiris, R., Tumkevičius, S., Dodonova-Vaitkūnienė, J., & Juršėnas, S. (2023). Understanding the temporal dynamics of thermally activated delayed fluorescence in solid hosts. Journal of Materials Chemistry C, 11(36), 12147–12155. <u>https://doi.org/10.1039/D3TC02347H</u>

30. Tang, M.-C., Wang, Y.-F., & Wu, C.-C. (2020). High-efficiency white OLEDs using exciplex emission with high color rendering index. Organic Electronics, 78, 105589. <u>https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105589</u>

31. Teixeira, F., Germino, J. C., & Pereira, L. (2023). Wet-deposited TADFbased OLED active layers: New approaches towards further optimization. Applied Sciences, 13(21), 12020. <u>https://doi.org/10.3390/app132112020</u>

32. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., & Adachi, C. (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. Nature, 492(7428), 234–238. <u>https://doi.org/10.1038/nature11687</u>

33. Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2012). Molecular fluorescence:Principlesandapplications(2nded.).Wiley-VCH.https://doi.org/10.1002/9783527650002

34. Wong, M. Y., & Zysman-Colman, E. (2017). Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. Advanced Materials, 29(22), 1605444. <u>https://doi.org/10.1002/adma.201605444</u>

35. Wu, H., Shi, Y., Wang, K., Yu, J., & Zhang, X. (2023). Conformational isomeric thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters: Mechanism,

applications, and perspectives. Physical Chemistry Chemical Physics, 25, 2729–2741. https://doi.org/10.1039/D2CP05119B

36. Yang, L., Wang, C. Y., Ni, X. C., Wang, Z. J., Jia, W., & Chai, L. (2020). Microdroplet deposition of copper film by femtosecond laser-induced forward transfer. Applied Physics Letters, 89(16), 161110. <u>https://doi.org/10.1063/1.2364457</u>

37. Zhang, J., Sun, Y., & Zeng, Q. (2015). Recent advances in thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. Journal of Materials Chemistry C, 3(15), 3896–3909. <u>https://doi.org/10.1039/c5tc00388k</u>

38. Zhu, L., Liu, Y., Wang, X., Zhang, K., Tai, J.-W., Sun, Y.-Q., Wang, C.-K., Ding, L., Fung, M.-K., & Fan, J. (2023). Thienoacene-fused fluorophores for highly efficient deep red/near-infrared OLEDs. Chemical Engineering Journal, 473, 145449. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145449

39. Aricato, A. P., Anni, M., Cesaria, M., Lattante, S., Leggieri, G., Leo, C., Martino, M., Perulli, A., & Resta, V. (2015). MAPLE-deposited PFO films: Influence of the laser fluence and repetition rate on the film emission and morphology. Applied Physics B, 119(3), 453–461. <u>https://doi.org/10.1007/s00340-015-6078-0</u>

40. Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2012). Molecular fluorescence:Principlesandapplications(2nded.).Wiley-VCH.https://doi.org/10.1002/9783527650002

41. Choi, W. H., Tam, H. L., Ma, D., & Zhu, F. (2015). Emission behavior of dual-side emissive transparent white organic light-emitting diodes. Optics Express, 23(11), A471-A479. <u>https://doi.org/10.1364/OE.23.00A471</u>

42. Wu, S., Aonuma, M., Zhang, Q., Huang, S., Nakagawa, T., Kuwabara, K., & Adachi, C. (2014). High-efficiency deep-blue organic light-emitting diodes based on a thermally activated delayed fluorescence emitter. Journal of Materials Chemistry C, 2(3), 421-424. <u>https://doi.org/10.1039/C3TC32013F</u>

43. Wu, Z., & Ma, D. (2016). Recent advances in white organic light-emitting diodes. Materials Science and Engineering: R: Reports, 107, 1-42. <u>https://doi.org/10.1016/j.mser.2016.07.001</u>.

44. Higuchi, T., Nakanotani, H., & Adachi, C. (2015). High-efficiency white organic light-emitting diodes based on a blue thermally activated delayed fluorescent emitter combined with green and red fluorescent emitters. Advanced Materials, 27(12), 2019-2023. <u>https://doi.org/10.1002/adma.201404564</u>.

45. Volz, D. (2016). Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays. Journal of Photonics for Energy, 6(2), 020901. https://doi.org/10.1117/1.JPE.6.020901.

46. Adachi, C. (2014). Third-generation organic electroluminescence materials. Japanese Journal of Applied Physics, 53(6), 060101. <u>https://doi.org/10.7567/JJAP.53.060101</u>.

47. Finkenzeller, W.J., & Yersin, H. (2003). Emission of Ir(ppy)3: Temperature dependence, decay dynamics, and magnetic field properties. Chemical Physics Letters, 377(3), 299-305. <u>https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.05.015</u>.

48. Gather, M. C., & Reineke, S. (2015). Recent advances in light outcoupling from white organic light-emitting diodes. Journal of Photonics for Energy, 5, 057607. https://doi.org/10.1117/1.JPE.5.057607.

49. Zhao, X.-D., Li, Y.-Q., Xiang, H.-Y., Zhang, Y.-B., Chen, J.-D., Xu, L.-H., Tang, J.-X. (2017). Efficient color-stable inverted white organic light-emitting diodes with outcoupling-enhanced ZnO layer. ACS Applied Materials & Interfaces, 9, 2767-2775. https://doi.org/10.1021/acsami.6b14594.

50. Giebink, N. C., D'Andrade, B. W., Weaver, M. S., Mackenzie, P. B., Brown, J. J., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (2008). Intrinsic luminance loss in phosphorescent small-molecule organic light-emitting devices due to bimolecular annihilation reactions. Journal of Applied Physics, 103(4), 044509. https://doi.org/10.1063/1.2904110.

51. Sun, H., Zhong, C., & Brédas, J.-L. (2015). Reliable prediction with tuned range-separated functionals of the singlet-triplet gap in organic emitters for thermally activated delayed fluorescence. Journal of Chemical Theory and Computation, 11(9), 3851–3858. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00440.

52. Etherington, M. K., Gibson, J., Higginbotham, H. F., Penfold, T. J., Monkman, A. P. (2016). Revealing the spin-vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence. Nature Communications, 7, 13680. https://doi.org/10.1038/ncomms13680.

53. Gibson, J., Monkman, A. P., & Penfold, T. J. (2016). The importance of vibronic coupling for efficient reverse intersystem crossing in thermally activated delayed fluorescence molecules. ChemPhysChem, 17(20), 2956-2961. https://doi.org/10.1002/cphc.201600385

54. Penfold, T. J., Gindensperger, E., Daniel, E. C., & Marian, C. M. (2018). Spin-vibronic mechanism for intersystem crossing. Chemical Reviews, 118(13), 6975-7025. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00674.

55. Li, X., Baryshnikov, G., Deng, C., Bao, X., Wu, B., Zhou, Y., Ågren, H., & Zhu, L. (2019). A three-dimensional ratiometric sensing strategy on unimolecular fluorescence-thermally activated delayed fluorescence dual emission. Nature Communications, 10, 731. https://doi.org/10.1038/s41467-019-08546-9

56. Li, B., Li, Z., Wei, X., Guo, F., Wang, Y., Zhao, L., & Zhang, Y. (2019). Molecular engineering of thermally activated delayed fluorescence emitters to concurrently achieve high performance and reduced efficiency roll-off in organic lightemitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C, 7*(31), 9966-9974. https://doi.org/10.1039/C9TC03055D

57. Noda, H., Chen, X.-K., Nakanotani, H., Hosokai, T., Miyajima, M., Notsuka, N., Kashima, Y., Brédas, J.-L., & Adachi, C. (2019). Critical role of intermediate electronic states for spin-flip processes in charge-transfer-type organic molecules with multiple donors and acceptors. *Nature Materials, 18*(10), 1084-1090. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0429-7

58. Ogiwara, T., Wakikawa, Y., & Ikoma, T. (2015). Mechanism of intersystem crossing of thermally activated delayed fluorescence molecules. *The Journal of Physical Chemistry, 119*(7), 3415-3418. <u>https://doi.org/10.1021/jp512313r</u>

59. Zhang, Q., Li, J., Shizu, K., Huang, S., Hirata, S., Miyazaki, H., & Adachi, C. (2012). Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for

pure blue organic light-emitting diodes. *Journal of the American Chemical Society, 134*(33), 14706-14709. <u>https://doi.org/10.1021/ja304825g</u>

60. Zassowski, P., Ledwon, P., Kurowska, A., Herman, A. P., Lapkowski, M., Cherpak, V., Hotra, Z., Turyk, P., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Sych, G., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. V. (2018). 1,3,5-Triazine and carbazole derivatives for OLED applications. *Dyes and Pigments, 149*, 804-811. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.033</u>

61. Zhang, D., Cai, M., Zhang, Y., Bin, Z., Zhang, D., & Duan, L. (2016). Simultaneous enhancement of efficiency and stability of phosphorescent OLEDs based on efficient Förster energy transfer from interface exciplex. *ACS Applied Materials & Interfaces, 8*(5), 3825-3832. <u>https://doi.org/10.1021/acsami.5b09747</u>

62. Zang, T., Chu, B., Li, W., Su, Z., Peng, Q. M., Zhao, B., Luo, Y., Jin, F., Yan, X., Gao, Y., Wu, H., Zhang, F., Fan, D., & Wang, J. (2014). Efficient triplet application in exciplex delayed fluorescence OLEDs using a reverse intersystem crossing mechanism based on a Δ ES-T of around zero. *ACS Applied Materials & Interfaces, 6*(11), 11907-11914. <u>https://doi.org/10.1021/am5020736</u>

63. Goushi, K., Yoshida, K., Sato, K., & Adachi, C. (2012). Organic lightemitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nature Photonics, 6*(4), 253-258. <u>https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.46</u>

64. Dias, F. B., Bourdakos, K. N., Jankus, V., Moss, K. C., Kamtekar, K. T., Bhalla, V., Santos, J., Bryce, M. R., & Monkman, A. P. (2013). High efficiency thermally activated delayed fluorescence in donor–acceptor–donor molecules. *Advanced Materials, 25*(26), 3707-3714. <u>https://doi.org/10.1002/adma.201301488</u>

65. Zhang, Q., Li, B., Huang, S., Nomura, H., Tanaka, H., & Adachi, C. (2014). Efficient thermally activated delayed fluorescence materials for high-performance organic light-emitting diodes. *Nature Photonics, 8*(5), 326-331. https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.

66. Hung, W.-Y., Fang, G.-C., Chang, Y.-C., Kuo, T.-Y., Chou, P.-T., Lin, S.-W., & Wong, K.-T. (2013). High efficiency thermally activated delayed fluorescence OLEDs. *ACS Applied Materials & Interfaces, 5*(15), 6826-6831. https://doi.org/10.1021/am402356e

67. Li, J., Nomura, H., Miyazaki, H., & Adachi, C. (2014). Thermally activated delayed fluorescence of donor–acceptor organic materials for OLED applications. *Chemical Communications, 50*(45), 6174-6176. https://doi.org/10.1039/C4CC02276A

Liu, X.-K., Chen, Z., Zheng, C.-J., Liu, C.-L., Lee, C.-S., Li, F., Ou, X.-M.,
 & Zhang, X.-H. (2015). Design of efficient thermally activated delayed fluorescence
 OLEDs using a donor–acceptor structure. *Advanced Materials, 27*(13), 2378-2383.
 <u>https://doi.org/10.1002/adma.201404709</u>

69. Mamada, M., Tian, G., Nakanotani, H., Su, J., & Adachi, C. (2018). Highefficiency thermally activated delayed fluorescence OLEDs based on new donor– acceptor–donor type materials. *Angewandte Chemie International Edition, 57*(42), 12380-12384. <u>https://doi.org/10.1002/anie.201804853</u>

70. Weil, J., & Bolton, J. (2007). *Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications* (pp. 158-163). Wiley.

71. Santos, P. L., Dias, F. B., & Monkman, A. P. (2016). Thermally activated delayed fluorescence in donor–acceptor organic materials for OLED applications. The Journal of Physical Chemistry C, 120(34), 18259. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06458

72. Bunzmann, N., Weißenseel, S., Kudriashova, L., Grüne, J., Krugmann, B., Grazulevicius, J. V., Sperlich, A., & Dyakonov, V. (2020). Charge transport and emission properties of thermally activated delayed fluorescence materials. Materials Horizons, 7(5), 1126. <u>https://doi.org/10.1039/D0MH00224C</u>

73. Väth, S., Tvingstedt, K., Baumann, A., Heiber, M. C., Sperlich, A., Love, J. A., Nguyen, T.-Q., & Dyakonov, V. (2016). Excited state dynamics in thermally activated delayed fluorescence organic semiconductors. Advanced Energy Materials, 7(15), 1602016. <u>https://doi.org/10.1002/aenm.201602016</u>

74. Grüne, J., Bunzmann, N., Meinecke, M., Dyakonov, V., Sperlich, A. (2020). Charge injection and emission in thermally activated delayed fluorescence OLEDs. The Journal of Physical Chemistry C, 124(49), 25667. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07816

75. Tao, Y., Yuan, K., Chen, T., Xu, P., Li, H., Chen, R., Zheng, C., Zhang, L., & Huang, W. (2014). Organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence with high efficiency. Advanced Materials, 26(48), 7931. https://doi.org/10.1002/adma.201402428

76. Lin, C. C., Meijerink, A., & Liu, R. S. (2016). Design of new materials for thermally activated delayed fluorescence. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(3), 495-503. <u>https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02939</u>

77. Mashford, B. S., Stevenson, M., Popovic, Z., Hamilton, C., Zhou, Z., Breen, C., & et al. (2013). Thermally activated delayed fluorescence in organic light-emitting diodes. Nature Photonics, 7, 407–412. <u>https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.79</u>

78. Jang, H. S., Yang, H., Kim, S. W., Han, J. Y., Lee, S. G., & Jeon, D. Y. (2008). High-efficiency blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence. Advanced Materials, 20(13), 2696-2702. https://doi.org/10.1002/adma.200702529

79. Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Espinosa, J. W. M., Mastelaro, V. R., Michalowicz, A., Pizani, P. S., & et al. (2009). Photoluminescence of CdTe-based nanocrystals. Journal of Alloys and Compounds, 471, 253–258. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.160</u>

80. Cavalcante, S., Rout, S. K., Cavalcante, L. S., Sinha, E., Li, M. S., Subramanian, V., & et al. (2012). Effect of interface engineering in organic lightemitting diodes. Ceramics International, 38(5), 2129–2138. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.099</u>

81. Duan, Y., Sun, F., Yang, D., Yang, Y., Chen, P., & Duan, Y. (2014). The influence of charge transport in organic electroluminescent devices. Applied Physics Express, 7(5), 052102. <u>https://doi.org/10.7567/APEX.7.052102</u>

82. Aksimentyeva, O. I., Savchyn, V. P., Dyakonov, V. P., Piechota, S., Horbenko, Y. Y., Opainych, I. Y., & et al. (2014). The role of charge injection in OLEDs with exciplex and thermally activated delayed fluorescence. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 590, 35–42. https://doi.org/10.1080/15421406.2014.938896

83. Kohary, K. (2009). Fabrication of organic light-emitting diodes for efficient performance. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20(12), S10-S14. <u>https://doi.org/10.1007/s10854-009-0039-7</u>

84. Nakanotani, H., Furukawa, T., Morimoto, K., & Adachi, C. (2016). Thermally activated delayed fluorescence OLEDs. Science Advances, 2(2), e1501470. <u>https://doi.org/10.1126/sciadv.1501470</u>

85. Black, D. S. C., Craig, D. C., & Santoso, M. (1999). Regioselective synthesis of indolyl benzo[b]carbazoles. Tetrahedron Letters, 40(34), 6653-6656. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)01422-2

86. Clegg, R. (2009). Förster resonance energy transfer (FRET): What is it, why do it, and how it's done. In T. W. J. Gadella (Ed.), FRET and FLIM Techniques, Vol. 33 (pp. 1-57). Elsevier. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374915-0.00001-6</u>

87. Chen, G., Damasco, J., Qiu, H., Shao, W., Ohulchanskyy, T. Y., Valie, R.
R., & et al. (2015). Quantum dots for light-emitting devices. Nano Letters, 15(11), 7400-7407. <u>https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03507</u>

Dabbousi, B. O., Bawendi, M. G., Onitsuka, O., & Rubner, M. F. (1995).
 Electroluminescence from CdSe quantum dot/polymer composites. Applied Physics
 Letters, 66(10), 1316–1318. <u>https://doi.org/10.1063/1.113227</u>

89. Kagan, C. R., Lifshitz, E., Sargent, E. H., & Talapin, D. V. (2016). Building devices from colloidal quantum dots. Science, 353(6302), aac5523. https://doi.org/10.1126/science.aac5523.

90. Lin, Q., Chen, F., Wang, H., Shen, H., Wang, A., Wang, L., Zhang, F., Guo, F., & Li, L. S. (2016). Efficient all-solution processed quantum dot light emitting diodes based on inkjet printing technique. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(18), 11557–11563. <u>https://doi.org/10.1021/acsami.5b10484</u>

91. Liu, Y., Li, F., Xu, Z., Zheng, C., Guo, T., Xie, X., Qian, L., Fu, D., & Yan, X. (2017). Efficient all-solution processed quantum dot light emitting diodes based on

inkjet printing technique. ACS Applied Materials & Interfaces, 9(30), 25506–25512. https://doi.org/10.1021/acsami.7b05381

92. Li, J. J., Wang, Y. A., Guo, W., Keay, J. C., Mishima, T. D., Johnson, M. B., & Peng, X. (2003). Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. Journal of the American Chemical Society, 125(41), 12567–12575. https://doi.org/10.1021/ja0363563

93. Zeng, Q., Xu, Z., Zheng, C., Liu, Y., Chen, W., Guo, T., Li, F., Xiang, C., Yang, Y., Cao, W., Xie, X., Yan, X., Qian, L., & Holloway, P. H. (2018). Improving charge injection via a blade-coating molybdenum oxide layer: Toward high-performance large-area quantum-dot light-emitting diodes. ACS Applied Materials & Interfaces, 10(9), 8258–8264. <u>https://doi.org/10.1021/acsami.7b19333</u>

94. Rogach, A. L., Franzl, T., Klar, T. A., Feldmann, J., Gaponik, N., Lesnyak, V., Shavel, A., Eychmueller, A., Rakovich, Y. P., & Donegan, J. F. (2007). Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-art. Journal of Physical Chemistry C, 111, 14628–14637. <u>https://doi.org/10.1021/jp072463y</u>

95. Watanabe, T., Takahashi, K., Shimura, K., & Kim, D. (2017). Influence of carrier localization at the core/shell interface on the temperature dependence of the Stokes shift and the photoluminescence decay time in CdTe/CdS type-II quantum dots. Physical Review B, 96, 035305. <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.035305</u>

96. Wang, J., Long, Y., Zhang, Y., Zhong, X., & Zhu, L. (2009). Preparation of highly luminescent CdTe/CdS core/shell quantum dots. ChemPhysChem, 10, 680–685. https://doi.org/10.1002/cphc.200800672

97. Gu, Z., Zou, L., Fang, Z., Zhu, W., & Zhong, X. (2008). One-pot synthesis of highly luminescent CdTe/CdS core/shell nanocrystals in aqueous phase. Nanotechnology, 19, 135604. <u>https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/13/135604</u>

98. Wang, L., Wang, H.-Y., Gao, B.-R., Pan, L.-Y., Jiang, Y., Chen, Q.-D., Han, W., & Sun, H. (2011). Transient absorption spectroscopic study on band-structure-type change in CdTe/CdS core-shell quantum dots. IEEE Journal of Quantum Electronics, 47(9), 1177–1184. https://doi.org/10.1109/JQE.2011.2159853

99. Zeng, Q., Kong, X., Sun, Y., Zhang, Y., Tu, L., Zhao, J., & Zhang, H. (2008). Synthesis and optical properties of type II CdTe/CdS core/shell quantum dots in aqueous solution via successive ion layer adsorption and reaction. Journal of Physical Chemistry C, 112(23), 8587–8593. <u>https://doi.org/10.1021/jp711395f</u>

100. Tynkevych, O., Karavan, V., Vorona, I., Filonenko, S., & Khalavka, Y. (2018). Synthesis and properties of water-soluble blue-emitting Mn-alloyed CdTe quantum dots. Nanoscale Research Letters, 13, 132–137. https://doi.org/10.1186/s11671-018-2529-y

101. Jing, L., Kershaw, S. V., Kipp, T., Kalytchuk, S., Ding, K., Zeng, J., Jiao, M., Sun, X., Mews, A., Rogach, A. L., & Gao, M. (2015). Insight into strain effects on band alignment shifts, carrier localization and recombination kinetics in CdTe/CdS core/shell quantum dots. Journal of the American Chemical Society, 137(5), 2073–2084. <u>https://doi.org/10.1021/ja5127352</u>

102. Vu, H.-T., Su, Y.-K., Chiang, R.-K., Huang, C.-Y., Chen, C.-J., & Yu, H.-C. (2016). Solution-processable MoOx for efficient light-emitting diodes based on giant quantum dots. IEEE Photonics Technology Letters, 28(20), 2156–2159. https://doi.org/10.1109/LPT.2016.2578643

103. Tsetserukou, D., & Li, Y. (2023). Highly twisted thermally activated delayed fluorescence (TADF) molecules and their applications in organic light-emitting diodes (OLEDs). Advanced Optical Materials. <u>https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/37288654/</u>

104. Deksnys, T., Simokaitiene, J., Keruckas, J., Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Cherpak, V., Stakhira, P., Ivaniuk, K., Helzhynskyy, I., Baryshnikov, G., Minaev, B., & Grazulevicius, J. V. (2017). Synthesis and characterisation of a carbazole-based bipolar exciplex-forming compound for efficient and color-tunable OLEDs. New Journal of Chemistry, 41, 559–568. <u>https://doi.org/10.1039/C6NJ02865A</u>

105. Cherpak, V., Stakhira, P., Minaev, B., Baryshnikov, G., Stromylo, E., Helzhynskyy, I., Chapran, M., Volyniuk, D., Tomkuté-Lukšiené, D., Malinauskas, T., Getautis, V., Tomkeviciene, A., Simokaitiene, J., & Grazulevicius, J. V. (2014). Efficient "warm-white" OLEDs based on the phosphorescent bis-cyclometalated

iridium(III) complex. Journal of Physical Chemistry C, 118, 11271–11278. https://doi.org/10.1021/jp503437b

106. Molaei, M., & Pourjafari, S. (2014). Investigation of electroluminescence properties of CdTe@CdS core-shell nanocrystals (NCs). Bulletin of Materials Science, 37(1), 9. <u>https://doi.org/10.1007/s12034-014-0625-x</u>

107. Sych, G., Simokaitiene, J., Lygaitis, R., Jatautiene, E., Pashazadeh, R., Buika, G., & Grazulevicius, J. V. (2019). Structure-properties relationship of tetrafluoroethylene-based monomers and polymers containing different donor moieties. Reactive and Functional Polymers, 143, 104323. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104323

108. Chen, L., Zhang, S., Li, H., Chen, R., Jin, L., Yuan, K., Li, H., Lu, P., Yang, B., & Huang, W. (2018). Breaking the efficiency limit of fluorescent OLEDs by hybridized local and charge-transfer host materials. Journal of Physical Chemistry Letters, 9, 5240–5245. <u>https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02138</u>

109. Konovalov, I., & Makhova, L. (2008). Valence band offset at interfaces between CuI and indium sulfides. Journal of Applied Physics, 103, 103702. https://doi.org/10.1063/1.2921834

110. Shi, G., Zhang, X., Wan, M., Wang, S., Lian, H., Xu, R., & Zhu, W. (2019). Highly efficient thermally activated delayed fluorescence materials based on twisted donor–acceptor structures. RSC Advances, 9, 6042–6047. https://doi.org/10.1039/C8RA09088J

111. Chen, Y., Chu, S., Li, R., Qin, Y., Xu, Y., Zhang, X., Wang, J., Liu, M., Lai, W.-Y., & Huang, W. (2019). Efficient exciplex-type thermally activated delayed fluorescence emitters with near-ultraviolet electroluminescence for organic lightemitting diodes. Organic Electronics, 66, 1–6. <u>https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.038</u>

112. Jing, L., Kershaw, S. V., Kipp, T., Kalytchuk, S., Ding, K., Zeng, J., Jiao, M., Sun, X., Mews, A., Rogach, A. L., & Gao, M. (2015). Insight into strain effects on band alignment shifts, carrier localization, and recombination kinetics in CdTe/CdS

core/shell quantum dots. Journal of the American Chemical Society, 137(5), 2073–2084. <u>https://doi.org/10.1021/ja5127352</u>

113. Vu, H.-T., Su, Y.-K., Chiang, R.-K., Huang, C.-Y., Chen, C.-J., & Yu, H.-C. (2016). Solution-processable MoOx for efficient light-emitting diodes based on giant quantum dots. IEEE Photonics Technology Letters, 28(20), 2156–2159. https://doi.org/10.1109/LPT.2016.2578643

114. Grybauskaite-Kaminskiene, G., Ivaniuk, K., Bagdziunas, G., Turyk, P., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Cherpak, V., Minaev, B., Hotra, Z., Ågren, H., & Grazulevicius, J. V. (2018). Contribution of TADF and exciplex emission for efficient "warm-white" OLEDs. Journal of Materials Chemistry C, 6, 1543–1550. https://doi.org/10.1039/C7TC05392D

115. Deksnys, T., Simokaitiene, J., Keruckas, J., Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Cherpak, V., Stakhira, P., Ivaniuk, K., Helzhynskyy, I., Baryshnikov, G., Minaev, B., & Grazulevicius, J. V. (2017). Synthesis and characterisation of a carbazole-based bipolar exciplex-forming compound for efficient and color-tunable OLEDs. New Journal of Chemistry, 41, 559–568. <u>https://doi.org/10.1039/C6NJ02865A</u>

116. Cherpak, V., Stakhira, P., Minaev, B., Baryshnikov, G., Stromylo, E., Helzhynskyy, I., Chapran, M., Volyniuk, D., Tomkuté-Lukšiené, D., Malinauskas, T., Getautis, V., Tomkeviciene, A., Simokaitiene, J., & Grazulevicius, J. V. (2014). Efficient "warm-white" OLEDs based on the phosphorescent bis-cyclometalated iridium(III) complex. Journal of Physical Chemistry C, 118, 11271–11278. https://doi.org/10.1021/jp503437b

117. Molaei, M., & Pourjafari, S. (2014). Investigation of electroluminescence properties of CdTe@CdS core-shell nanocrystals (NCs). Bulletin of Materials Science, 37(1), 9. <u>https://doi.org/10.1007/s12034-014-0625-x</u>

118. Sych, G., Simokaitiene, J., Lygaitis, R., Jatautiene, E., Pashazadeh, R., Buika, G., & Grazulevicius, J. V. (2019). Structure-properties relationship of tetrafluoroethylene-based monomers and polymers containing different donor moieties. Reactive and Functional Polymers, 143, 104323. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104323 119. Chen, L., Zhang, S., Li, H., Chen, R., Jin, L., Yuan, K., Li, H., Lu, P., Yang, B., & Huang, W. (2018). Breaking the efficiency limit of fluorescent OLEDs by hybridized local and charge-transfer host materials. Journal of Physical Chemistry Letters, 9, 5240–5245. <u>https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02138</u>

120. Konovalov, I., & Makhova, L. (2007). Small valence band offset in (010) InS/CuI heterojunction diodes. Applied Physics Letters, 91(2), 022102. https://doi.org/10.1063/1.2753770 додатки

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus ma/aбo Web of Science, віднесених до першого і другого квартилів (Q1 i Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank aбo Journal Citation Reports:

1. Stanitska, M., Pokhodylo, N., Lytvyn, R., Urbonas, E., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Ivaniuk, K., Kinzhybalo, V., Stakhira, P., Keruckiene, R., Obushak, M., & Grazulevicius, J. V. (2024). Effects of electron-withdrawing strengths of the substituents on the properties of 4-(carbazolyl-R-benzoyl)-5-CF₃-1H-1,2,3-triazole derivatives as blue emitters for doping-free electroluminescence devices. ACS Omega, 9(12), 14613–14626. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01077, органічних (Scopus, **O2**). (Здобувачем проведено формування світловипромінювальних структур на основі новосинтезованих сполук; вимірювання яскравісних та вольт-амперних характеристик сформованих структур; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності).

2. Danyliv, I., Ivaniuk, K., Danyliv, Y., Helzhynskyy, I., Andruleviciene, V., Volyniuk, D., Stakhira, P., Baryshnikov, G., & Grazulevicius, J. V. (2023). Derivatives of 2-pyridone exhibiting hot-exciton TADF for sky-blue and white OLEDs. ACS Applied Electronic Materials, 5(8), 4174–4186. <u>https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00443</u> (**Scopus, Q1**). (Здобувачем проведено дослідження електролюмінесцентних властивостей новосинтезованої сполуки; аналіз природи внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного перенесення енергії в світловипромінювальних структурах; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності).

3. Danyliv, Y., Ivaniuk, K., Danyliv, I., Bezvikonnyi, O., Volyniuk, D., Sych, G., Lazauskas, A., Skhirtladze, L., Ågren, H., Stakhira, P., Karaush-Karmazin, N., Ali, A., Baryshnikov, G., & Grazulevicius, J. V. (2023). Carbazole-σ-sulfobenzimide derivative exhibiting mechanochromic thermally activated delayed fluorescence as emitter for flexible OLEDs: Theoretical and experimental insights. Dyes and Pigments, 208. 110841. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110841 (Scopus, **Q1**). (Здобувачем проведено дослідження механохромізму та електролюмінесценції в органічних світловипромінювальних структурах на основі новосинтезованої сполуки на скляних та гнучких підкладках; вимірювання яскравісних та вольтхарактеристик амперних сформованих структур; розрахунок енергоефективності, ефективності зовнішньої струмової та квантової ефективності).

4. Jatautiene, E., Simokaitiene, J., Sych, G., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Fitio, V., Petrovska, H., Savaryn, V., Nastishin, Y., & Grazulevicius, J. V. (2021). Adjustment of electronic and emissive properties of indolo-carbazoles for non-doped OLEDs and cholesteric liquid crystal lasers. Applied Materials Today, 24, 101121. <u>https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101121</u> (**Scopus, Q1**). (Здобувачем проведено дослідження електролюмінесцентних властивостей новосинтезованої сполуки; дослідження можливості лазерної генерації новосинтезованих сполук в РЗЗ рідкокристалічних лазерах).

5. Bunzmann, N., Krugmann, B., Weissenseel, S., Kudriashova, L., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Cherpak, V., Chapran, M., Grybauskaite-Kaminskiene, G., Grazulevicius, J. V., Dyakonov, V., & Sperlich, A. (2021). Spin- and voltage-dependent emission from intra- and intermolecular TADF OLEDs. Advanced Electronic Materials, 7(3), 2000702. <u>https://doi.org/10.1002/aelm.202000702</u> (**Scopus, Q1**). (Здобувачем проведена технологічно-конструкторська реалізація повноколірної гетероструктурита її складових; експериментальне дослідження багатоканальної електролюмінесценції повноколірної гетероструктури).

6. Bucinskas, A., Ivaniuk, K., Baryshnikov, G., Bezvikonnyi, O., Stakhira, P., Volyniuk, D., Minaev, B., Ågren, H., Zhydachevskyy, Y., & Grazulevicius, J. V. (2020). Can attachment of tert-butyl substituents to methoxycarbazole moiety induce efficient TADF in diphenylsulfone-based blue OLED emitters? Organic Electronics, 86, 105894. <u>https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105894</u> (**Scopus, Q1**). (Здобувачем

проведено дослідження електролюмінесцентних властивостей та природи люмінесценції новосинтезованої сполуки; аналіз природи внутрішньомолекулярного міжмолекулярного перенесення енергії та В світловипромінювальних структурах; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності).

7. Ivaniuk, K., Pidluzhna, A., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Kovtun, Y. P., Hotra, Z., Minaev, B. F., & Ågren, H. (2020). BODIPY-core 1,7-diphenyl-substituted derivatives for photovoltaics and OLED applications. Dyes and Pigments, 175, 108123. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108123</u> (**Scopus, Q1**). (Здобувачем проведено розроблення OLED глибокого-червоного випромінюванням із вузькими спектрами емісії; характеризація основних люмінесцентних та електрлофізичних параметрів розроблених структур).

8. Ledwon, P., Motyka, R., Ivaniuk, K., Pidluzhna, A., Martyniuk, N., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Minaev, B. F., & Ågren, H. (2020). The effect of molecular structure on the properties of quinoxaline-based molecules for OLED applications. Dyes and Pigments, 173, 108008. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108008 (Здобувачем формування (Scopus, 01). проведено органічних світловипромінювальних структур новосинтезованих на основі сполук; вимірювання яскравісних та вольт-амперних характеристик сформованих розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та структур; зовнішньої квантової ефективності).

9. Pidluzhna, A., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Hotra, Z., Chapran, M., Ulanski, J., Tynkevych, O., Khalavka, Y., Baryshnikov, G., Minaev, B., & Ågren, H. (2019). electroluminescence of CdTe/CdS Multi-channel core-shell quantum dots implemented into a QLED device. Dyes and Pigments, 162, 647-653. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.074 (Scopus, Q1). (Здобувачем розроблено спосіб нанесення органічних, неорганічних та гібридних плівок; формування світловипромінювальних CdTe/CdS органічних основі структур на ядро/оболонка дослідження квантових точок; мультиканальної електролюмінесценції CdTe/CdS ядро/оболонка квантових точок в QLED; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності гібридної гетероструктури).

10. Keruckienė, R., Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Masimukku, N., Ivaniuk, K., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2018). Benzo[b]carbazole and indole derivatives as emitters for non-doped deep-blue organic light-emitting diodes. Dyes and Pigments, 154, https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.049G 145–154. (Scopus, **O1**). (Здобувачем показано конструкторсько-технологічне формування органічних світловипромінювальних структур на основі новосинтезованих сполук; вимірювання яскравісних та вольт-амперних характеристик сформованих структур; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності).

Grybauskaite-Kaminskiene, G., Ivaniuk, K., Bagdziunas, G., Turyk, P., 11. Stakhira, P., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Cherpak, V., Minaev, B., Hotra, Z., Ågren, H., & Grazulevicius, J. V. (2018). Contribution of TADF and exciplex emission for efficient "warm-white" OLEDs. Journal of Materials Chemistry C, 6(6), 1543-1550. https://doi.org/10.1039/C7TC05392D (Scopus, Q1). (Здобувачем проведено дизайн та технологічне формування органічних світловипромінювальних структур на основі новосинтезованих сполук та ексиплексів на їх основі; дослідження електролюмінесцентних властивостей новосинтезованих сполук в гетероструктурі багатоканальною емісією; 3 аналіз природи внутрішньомолекулярного міжмолекулярного перенесення енергії та В світловипромінювальних; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності).

12. Kukhta, N., Matulaitis, T., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., Turyk, P., Stakhira, P., Grazulevicius, J. V., & Monkman, A. (2017). Deep-blue high-efficiency TTA OLED using para- and meta-conjugated cyanotriphenylbenzene and carbazole derivatives as emitter and host. The Journal of Physical Chemistry Letters, 8(24), 6199–6205. <u>https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b02867</u> (**Scopus, Q1**). (Здобувачем проведено розроблення та формування органічних світловипромінювальних структур системи «гість-господар» на основі новосинтезованих сполук;

вимірювання яскравісних та вольт-амперних характеристик сформованих структур; Розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності та колірні параметри гетероструктур).

Ivaniuk, K., Cherpak, V., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Minaev, B., Hotra, 13. Z., Turyk, P., Zhydachevskii, Y., Volyniuk, D., Aksimentyeva, O., Penyukh, B., Lazauskas, A., Tamulevičius, S., Grazulevicius, J. V., & Ågren, H. (2017). BaZrO₃ perovskite nanoparticles as emissive material for organic/inorganic hybrid light-399-403. emitting diodes. Pigments, 145. Dyes and https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.020 (Scopus, **O1**). (Здобувачем розроблений технологічний метод «сухого розпилення» в вакуумі (dry spray process) нанопорошку цирконату барію; проведено формування органічних світловипромінювальних структур на основі нанопорошку цирконату барію; електролюмінесценції дослідження природи гібридної гетероструктури; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності гібридної гетероструктури).

Skuodis, E., Tomkeviciene, A., Reghu, R., Peciulyte, L., Ivaniuk, K., 14. Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Bagdziunas, G., Gudeika, D., & Grazulevicius, J. V. (2017). OLEDs based on the emission of interface and bulk exciplexes formed by cyano-substituted carbazole derivative. Dyes and Pigments, 139, 795-807. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.016 (Scopus, Q1). (Здобувачем проведено дизайн та технологічне формування органічних світловипромінювальних структур на основі новосинтезованих сполук та ексиплексів на їх основі; дослідження електролюмінесцентних властивостей новосинтезованих сполук в гетероструктурі; аналіз природи внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного перенесення енергії в світловипромінювальних структурах; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності).

15. Bagdziunas, G., Surka, M., & Ivaniuk, K. (2017). High triplet energy exciton blocking materials based on triphenylamine core for organic light-emitting diodes. Organic Electronics, 41, 122–129. <u>https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.002</u>

(Scopus, Q1). (Здобувачем показано розроблення та формування органічних світловипромінювальних структур системи «гість-господар» на основі новосинтезованих сполук; дослідження електролюмінесцентних властивостей та яскравісних, вольт-амперних характеристик сформованих структур; розрахунок енергоефективності, ефективності струмової та зовнішньої квантової ефективності гетероструктур).

Cekaviciute, M., Simokaitiene, J., Sych, G., Grazulevicius, J. V., 16. Jankauskas, V., Volyniuk, D., Stakhira, P., Cherpak, V., & Ivaniuk, K. (2016). Diphenylethenyl- and methylphenylethenyl-substituted triphenylamines as effective hole transporting and emitting materials. Dyes and Pigments, 134, 593-600. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.007</u> (Scopus, Q1). (Здобувачем проведено органічних формування світловипромінювальних структур на основі новосинтезованих сполук; вимірювання яскравісних та вольт-амперних характеристик сформованих структур; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності).

17. Bagdziunas, G., Grybauskaite, G., Kostiv, N., Ivaniuk, K., Volyniuk, D., & Lazauskas, A. (2016). Green and red phosphorescent organic light-emitting diodes with ambipolar hosts based on phenothiazine and carbazole moieties: Photoelectrical properties, morphology and efficiency. RSC Advances, 6(66), 61544-61554. https://doi.org/10.1039/C6RA12692H (Scopus, Q2). (Здобувачем проведено розроблення формування органічних фосфоресцентних та світловипромінювальних структур системи «гість-господар» на основі сполук; вимірювання яскравісних новосинтезованих та вольт-амперних характеристик сформованих структур; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності та колірні параметри гетероструктур).

18. Baryshnikov, G., Gawrys, P., Ivaniuk, K., Witulski, B., Whitby, R., Al-Muhammad, A., Minaev, B., Cherpak, V., Stakhira, P., Volyniuk, D., Wiosna-Salyga, G., Luszczynska, B., Lazauskas, A., Tamulevicius, S., & Grazulevicius, J. V. (2016). Nine-ring angular fused bis-carbazoloanthracene displaying a solidstate based excimer emission suitable for OLED application. Journal of Materials Chemistry C, 4(24), 5795–5805. https://doi.org/10.1039/C6TC01469K (**Scopus**, **Q1**). (Здобувачем проведено формування органічних світловипромінювальних структур на основі новосинтезованих сполук; вимірювання яскравісних та вольт-амперних характеристик сформованих структур; розрахунок енергоефективності, струмової ефективності та зовнішньої квантової ефективності).

Статті у фахових наукових виданнях України:

19. Ivaniuk Kh., Lesko P. Multifunctional application of planar 2d molecule for lightemitting heterostructures, *Technology Audit & Production Reserves*, 2024, vol. 3(77), p.6-10. (**Категорія Б**). <u>https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.306820</u> (Здобувачем проведено фомування світловипромінювальних гетероструктур різних типів на основі одного новосинтезованого матеріалу, проведено вимірювання люмінесцентних та електрофізичних параметрів та розраховано основні показники яскравості та ефективності).

20. Ivaniuk Kh., Kutsiy S., Shchetinin M., Bulavinets T., Yaremchuk I. Application of carbazole derivatives as a multifunctional material for organic lightemitting devices. *Technology Audit & Production Reserves*, 2024, vol.2, p.31-36. (Категорія Б). <u>https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.302968</u> (Здобувачем проведено застосування новосинтезованої сполуки в якості емісійного шару, ексиплексної складової та матричної складової для квантових точок, сформовано гетероструктури різного типу та проведено вимірювання, розрахунок основних люмінесцентних та електрофізичних параметрів).

Патенти:

21. Патент на корисну модель МПК G12B 3/00. Герметичне перекриття вакуумних об'ємів: пат. 91488 Україна. Патентовласник: Національний університет «Львівська політехніка». Авт.: Готра З.Ю., Іванюк Х.Б., Черпак В.В., Стахіра П.Й., Гельжинський І.І. № и 2014 00034; заявл.: 08.01.2014 ; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 13. 2 с. (Здобувачем розроблена конструктивна модернізація установки термовакуумного осадження тонких плівок з можливість спрощення

та пришвидшення процесу формування функціональних плівок та гетероструктур на їх основі).

22. Патент на корисну модель МПК H01L 27/28. Спосіб виготовлення органічного світлодіода: пат. 104276 Україна. Патентовласник: Національний університет «Львівська політехніка». Авт.: Стахіра П.Й., Черпак В.В., Готра З.Ю., Іванюк Х.Б., Чапран М.М., Гельжинський І.І. № u201505804; заявл. 12.06.2015 ; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2. 2 с. (Здобувачем розроблений конструкторсько-технологічний підхід формування органічного світлодіода на основі багатоканальної емісії).

23. Патент на корисну модель Портативний пристрій для визначення вольт-амперних характеристик та яскравісних характеристик органічних світлодіодів / Х.Б. Іванюк, П.Й. Стахіра, М.С. Івах, О.С. Дом'янич; заявн. Національний університет «Львівська політехніка»; – u202004580; заявл. 20.07.2020. (Здобувачем розроблений пристрій для портативного вимірювання яскравісних параметрів органічних світлодіодів з запропонованою адаптованою методикою вимірювання яскравості площинних джерел світла).

Монографії:

24. Баришніков Г.В. Елементи та пристрої органічної електроніки: колективна монографія /Г.В. Баришніков, І.І. Гельжинський, З.Ю. Готра, Х.Б. Іванюк, Б.П. Мінаєв, П.Й. Стахіра. – Львів: «Простір – М», 2020. – 224 с. (Здобувачем представлено та опрацьовано розділ монографії - органічні світловипромінювальні гетероструктури).

25. Баришніков Г.В. Органічні світловипромінювальні структури: колективна монографія / Г.В. Баришніков, І.І. Гельжинський, З.Ю. Готра, Х.Б. Іванюк, Б.П. Мінаєв, П.Й. Стахіра. – Львів: Видавництво «Львівської політехніки», 2020. – 236 с. (Здобувачем представлено результати роботи та опрацьовано розділ монографії – світловипромінювальні структури білого кольору свічення). Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

26. Chapran, M., Ivaniuk, K., Cherpak, V., Stakhira, P., Wiosna-Salyga, G., Luszczynska, B., & Ulanski, J. (2016, May 23–27). *The tandem white organic light-emitting diode (WOLED) based on blue and orange exciplex emissions* [Conference abstract]. 10th Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-10), Ternopil, Ukraine, p. 40.

27. Lytvyn, R., Bagdziunas, G., Ivaniuk, K., Daitukaityte, D., Danyliv, Y., Hladka, I., Volyniuk, D., Kostiv, N., & Grazulevicius, J. V. (2016, May 23–27). *3-carbazolyl-4-phenylquinolin(on)es as new potential emitters for blue organic light emitting diodes* [Conference abstract]. 10th Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-10), Ternopil, Ukraine, p. 120.

28. Volyniuk, D., Grybauskate-Kaminskiene, G., Bagdziunas, G., Ivaniuk, K., Cherpak, V. V., Stakhira, P. Y., & Grazulevicius, J. V. (2016, September 21–24). *3,3'-bicarbazole derivative and its mixtures with donor and acceptor molecules for TADF OLEDs* [Conference abstract]. Baltic Polymer Symposium, Klaipeda, Lithuania, p. 16.

29. Grybauskate-Kaminskiene, G., Bagdziunas, G., Ivaniuk, K., Cherpak, V. V., Stakhira, P. Y., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. V. (2016, September 21–24). *New efficient 3,3'-bicarbazole derivatives for light-emitting devices: Photophysical, photoelectrical and electroluminescent properties* [Conference abstract]. Baltic Polymer Symposium, Klaipeda, Lithuania, p. 90.

30. Deksnys, T., Simokaitiene, J., Keruckas, J., Volyniuk, D., Cherpak, V., Stakhira, P., Ivaniuk, K., Helzhynskyy, I., Baryshnikov, G. V., Minaev, B. F., & Grazulevicius, J. V. (2016, September 21–24). (*Dimethoxydiphenylamino*)-9-(1-naphthyl)carbazole as bipolar emitter for electroluminescent devices [Conference abstract]. Baltic Polymer Symposium, Klaipeda, Lithuania, p. 94.

31. Ivaniuk, K., Dupliak, I. Y., Helzhynskyy, I., Stakhira, P. Y., Xaofen, T., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. (2018, September 25–26). *High-efficiency WOLED based on double exciplex emission* [Conference abstract]. International Scientific Conference "Molecular Engineering and Computational Modelling for Nano- and

Biotechnology", dedicated to the 75th anniversary of Professor Boris Minaev, Cherkasy, Ukraine, pp. 52–53.

32. Pidluzhna, A. Y., Ivaniuk, K., Chapran, M., Tynkevych, O., Khalavka, Y., & Stakhira, P. (2018, September 25–26). *Electroluminescent properties of heterostructures based on CdTe/CdS quantum dots* [Conference abstract]. International Scientific Conference "Molecular Engineering and Computational Modelling for Nano- and Biotechnology", Cherkasy, Ukraine, pp. 103–104.

33. Boyko, O., Holyaka, R., Hotra, Z., Fechan, A., Ivaniuk, K., Chaban, O., Zyska, T., & Shedreyeva, I. (2018). *Functionally integrated sensors of thermal quantities based on optocoupler*. In *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2018* (Vol. 10808, pp. 1080812-1–1080812-6). SPIE. https://doi.org/10.1117/12.2501550

34. Grazulevicius, J., Grybauskaite-Kaminskiene, G., Matulaitis, T., Kukhta, N., Pashazadeh, R., Skuodis, E., Tomkeviciene, A., Volyniuk, D., Pander, P., Dias, F., Ivaniuk, K., & Stakhira, P. (2018, May 21–25). *Donor-acceptor molecular materials as emitters and hosts for efficient organic light-emitting diodes* [Conference abstract]. 11th International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials", Ivano-Frankivsk, Ukraine, p. 9.

35. Ivaniuk, K., Turyk, P., Dupliak, I. Y., Helzhynskyy, I., Stakhira, P., Tan, X., Volyniuk, D., & Grazulevicius, J. (2018, May 21–25). *High-efficiency WOLED based on double emission layers* [Conference abstract]. 11th International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials", Ivano-Frankivsk, Ukraine, p. 208.

36. Ivaniuk, Kh., Kutsiy, S., Helzhynskyy, I., Fechan, A., Stakhira, P., & Hotra, Z. (2019). *Deep Blue Fluorescence Organic Light-emitting Diode*. Фізикотехнологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах: матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції, 3–5 жовтня 2019 р., Чернівці, Україна, 37.

37. Ivaniuk, Kh., Kutsiy, S., Helzhynskyy, I., Kuchniy, G., Stakhira, P., & Hotra, Z. (2019). *New Interface Engineering Method is Demonstrated for the Preparation of*

An Efficient White Organic Light-emitting Diode (WOLED). Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах: матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції, 3–5 жовтня 2019 р., Чернівці, Україна, 38.

38. Pokhodylo, N., Lytvyn, R., Stanicka, M., Tupychak, M., Pitkovych, Kr., Bezvikonnyi, O., Urbonas, E., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Ivaniuk, K., Kinzhybalo, V., Stakhira, P., Grazulevicius, J.V., & Obushak, M. (2019). *Design, synthesis and studies of carbazole and triazole based materials for OLED applications*. XXV Українська конференція з органічної та біоорганічної хімії: матеріали (Луцьк, 16–20 вересня 2019 р.), 11.

39. Volyniuk, D., Mahmoudi, M., Sych, G., Guzauskas, M., Tan, X., Kutsiy, S., Ivaniuk, K., Helzhynskyy, I., Stakhira, P., & Grazulevicius, J.V. (2020). *Exploiting Exciplex-Based Emitters in Structure of White Light Emitting Diodes*. Baltic Polymer Symposium 2020 (Zoom).

40. Ivaniuk, Hr., Kutsiy, S., Helzhynskyy, I., Tan, X., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. (2020). *Blue and yellow light electroluminescence in a multilayer WOLED using Ir complexes*. Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020): Abstract Book International Research and Practice Conference, 26–29 August 2020, Lviv, Ukraine, 105.

41. Volyniuk, D., Tan, X., Simokaitiene, J., Bucinskas, A., Matulaitis, T., Jatautiene, E., Ivaniuk, Kh., Helzhynskyy, I., Stakhira, P., & Grazulevicius, J.V. (2019). *Development of new multicolor-exciplex emitters utilizing diphenylsulfone/ditolylsulfone and phenothiazine/phenoxathiine/xanthene moieties for white electroluminescent devices*. Sustainable Industrial Processing Summit, 11, 143-144.

42. Ivaniuk Kh., Stakhira P., Helzhynskyy I., Kutsiy S., Hotra Z., Deksnys T., Volyniuk D., Grazulevicius J. V., Gorbulic V. (2020). *Contribution of fluorescence and exciplex emission into efficient white OLED*. Proceedings - 15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and

Computer Engineering, TCSET 2020, TCSET 2020 Lviv-Slavske, 25–29 February 2020, 821-824.

43. Dupliak, I., Liang, Y., Yan, G., Li, F., & Ivaniuk, Khrystyna. (2020). *Picosecond laser processing of stainless steel for superhydrophobic surface fabricating*. Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials: Abstracts of the XII International Conference, 1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, 199.

44. Grazulevicius, J., Kukhta, N., Pashazadeh, R., Skuodis, E., Tomkeviciene, A., Keruckiene, R., Simokaitiene, J., Cekaviciute, M., Tan, X., Ivaniuk, Khrystyna, Stakhira, Pavlo, Volyniuk, Dmytro. (2020). *Organic bipolar emitters for OLEDs and oxygen sensor*. Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials: Abstracts of the XII International Conference, 1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, 206.

45. Horbenko, Y., Glazunova, V., Ivaniuk, K., Matkivska, G., Starykov, H., Aksimentyeva, O., & Vistak, M. (2020). *Structure, optical and sensory properties of poly-3,4-ethylenedioxythiophene films doped with graphene oxide*. Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials: Abstracts of the XII International Conference, 1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, 320.

46. Ivaniuk H., Aksimentyeva O., Starykov H. Horbenko Yu. (2020). *Electrochromic properties of electrodeposited PEDOT/GO films on flexible substrates*. Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020): Abstract Book International Research and Practice Conference, 26–29 August 2020, Lviv, Ukraine, 110.

47. Tupychak, M., Pitkovych, K., Bezvikonnyi, O., Urbonas, E., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Ivaniuk, K., Tomkeviciene, A., Grazulevicius, J.V., Obushak, M., Pokhodylo, N., Lytvyn, R., Stanicka, M., Kinzhybalo, V., & Stakhira, P. (2020). *New carbazole-p-bridge-triazole compounds for OLED applications*. Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials: Abstracts of the XII International Conference, 1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, 256.

48. Dupliak, I., Bucinskas, A., Ivaniuk, Kh.B., Petrovskaya, G.A., Stakhira, P.Y., Grazulevicius, J.V., Volyniuk, D., & Fitio, V.M. (2020). *Green photoluminescence of N-annelated perylenes in a distributed feedback cavity*. Electronic Processes in

Organic and Inorganic Materials: Abstracts of the XII International Conference, 1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi, 321.

49. Ivaniuk, K., Stakhira, P., Yaremchuk, I., Kutsiy, S., Melnykov, S., Bulavinets, T., Volyniuk, D., Klymenko, I., Such, G., Karaush-Karmazin, N., & Ali, A. (2023). (*Tetrafluorovinylphenyl*) carbazole as a multifunctional material for OLED applications. Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2023): Abstract Book of International Research and Practice Conference, 16–19 August 2023, Bukovel, Ukraine, 501.

50. Butkute, B.R., Cekaviciute, M., Simokaitiene, J., Volyniuk, B.D., Ivaniuk, K., & Grazulevicius, J.V. (2023). *Synthesis and properties of phenylethenyl-based derivatives for OLEDs*. Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of 25th International Conference-School, 21–25 August 2023, Palanga, Lithuania, 93.

51. Stanitska, M., Pokhodylo, N., Lytvyn, R., Urbonas, E., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Kerutskiene, R., Obushak, M., & Grazulevicius, J.V. (2023). A very simple host-free organic light-emitting diode with blue emitting layer of the derivative of 1H-1,2,3-triazole reaching external quantum efficiency of 4.6%. Advanced Materials and Technologies: Book of Abstracts of 25th International Conference-School, 21–25 August 2023, Palanga, Lithuania, 85.

52. Iluin, O.V., Smachylo, Y., Mysiuk, Y., Hladun, M., Ivaniuk, K., Bulavinets, T., Fitio, V., & Yaremchuk, I. (2024). *Silver nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy application*. Nanotechnology and Nanomaterials, NANO-2024: Abstract Book of International Research and Practice Conference, 21–24 August 2024, Uzhhorod, 537.

Додаток Б

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ В ПЕРІОДИЧНИХ ВИДАННЯХ, ПРОІНДЕКСОВАНИХ У БАЗАХ ДАНИХ SCOPUS ТА/АБО WEB OF SCIENCE, ВІДНЕСЕНИХ ДО ПЕРШОГО І ДРУГОГО КВАРТИЛІВ (Q1 I Q2) ВІДПОВІДНО ДО КЛАСИФІКАЦІЇ SCIMAGO JOURNAL AND COUNTRY RANK АБО JOURNAL CITATION REPORTS ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Розділ 2 «Дослідження механізмів затриманої флуоресценції (TADF та TTA) в амбіполярних сполуках з метою їх застосування як емітерів у високоефективних органічних світловипромінювальних структурах»

1. Kukhta, N., Matulaitis, T., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., Turyk, P., Stakhira, P., Grazulevicius, J. V., & Monkman, A. (2017). Deep-blue high-efficiency TTA OLED using para- and meta-conjugated cyanotriphenylbenzene and carbazole derivatives as emitter and host. The Journal of Physical Chemistry Letters, 8(24), 6199-6205. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b02867 (Scopus, Q1). (Вперше, на основі новосинтезованих амбіполярних карбазоловмісних сполук запропоновано і реалізовано технологічний підхід системи «гість-господар» для ефективного перенесення енергії між компонентами. Це дозволило мінімізувати поляронтриплетну анігіляцію і зменшити енергетичні втрати, забезпечуючи високу ефективність і стабільність світловипромінювання. Технологічно, за допомогою системи «гість-господар» на основі новосинтезованих сполук, максимально збільшили «збирання» триплетних екситонів і, в поєднанні з максимальними квантовими виходами фотолюмінесценції сполук, досягли максимального зовнішньої квантової ефективності органічних значення електролюмінесцентних пристроїв глибокого синього кольору для RGB колірної моделі (від 10,9 % до 14,1%)).

2. Bucinskas, A., Ivaniuk, K., Baryshnikov, G., Bezvikonnyi, O., Stakhira, P., Volyniuk, D., Minaev, B., Ågren, H., Zhydachevskyy, Y., & Grazulevicius, J. V. (2020). Can attachment of tert-butyl substituents to methoxycarbazole moiety induce efficient TADF in diphenylsulfone-based blue OLED emitters? Organic Electronics, 86, 105894. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105894 (Scopus, Q1). (На основі фотофізичних досліджень емітерів та порівняння характеристик світлодіодів, виготовлених на їх основі, встановлено, що архітектура пристрою забезпечила перехід між віброіндукованим механізмом TADF, опосередкованим збудженим станом T2, і прямим механізмом TADF, що регулюється зворотним інтерфейсом між станами S1 і T1. Ця зміна механізму TADF обумовлена звуженням енергетичної щілини S1-T1, що виникає внаслідок незначної модифікації структури фрагментів донора. Такий перехід механізму відкриває нові можливості для покращення ефективності органічних електролюмінесцентних пристроїв за рахунок оптимізації процесів перенесення енергії. Синтезовані сполуки використовувались як емітери в нелегованих блакитних OLED, досягнувши максимальної зовнішньої квантової ефективності 9,0% та яскравості 43000 кд/м². Ці характеристики наближаються до найсучасніших результатів в галузі нелегованих небесно-блакитних OLED, що підтверджує високий запропонованих матеріалів потенціал для використання в органічних електролюмінесцентних пристроях. Висока ефективність і яскравість цих OLED відкриває нові можливості для подальших удосконалень та комерціалізації органічних дисплеїв і освітлювальних технологій.)

Розділ 3 «Розроблення конструкторсько-технологічного методу реалізації міжмолекулярних донорно-акцепторних комплексів з метою отримання затриманої флуоресценції для повноколірних світловипромінювальних структур»

3. Skuodis, E., Tomkeviciene, A., Reghu, R., Peciulyte, L., Ivaniuk, K., Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Bagdziunas, G., Gudeika, D., & Grazulevicius, J. V. (2017). OLEDs based on the emission of interface and bulk exciplexes formed by cyano-substituted carbazole derivative. Dyes and Pigments, 139, 795–807. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.016</u> (Scopus, Q1). (Вивчено ексиплексні властивості новосинтезованих сполук, які використовуються як акцепторні компоненти для комерційних донорних матеріалів з метою формування пошарових та композитних ексиплексів. Розроблено нові методи формування гетероструктур з багатоканальною емісією, які включають перенесення енергії від одного об'ємного ексиплексу до інтерфейсного ексиплексу, дозволяє оптимізувати механізми ЩО світловипромінювання, збільшити квантову ефективність і розширити електронних випромінювання більш ефективних органічних спектр характеристиками стабільності пристроїв покращеними 3 та енергоефективності).

4. Danyliv, I., Ivaniuk, K., Danyliv, Y., Helzhynskyy, I., Andruleviciene, V., Volyniuk, D., Stakhira, P., Baryshnikov, G., & Grazulevicius, J. V. (2023). Derivatives of 2-pyridone exhibiting hot-exciton TADF for sky-blue and white OLEDs. ACS 5(8). Applied Electronic Materials. 4174-4186. https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00443 (Scopus, Q1). (Розроблено новий дизайн та технологічні підходи для формування повноколірної світловипромінювальної гетероструктури на основі багатоканальної емісії. Ця структура поєднує внутрішньомолекулярне TADF флуоресцентне, та міжмолекулярне випромінювання, що дозволяє досягти ефективного широкоспектрального світловипромінювання. Технологічний підхід включає інтеграцію різних типів емісії в одній гетероструктурі, що оптимізує використання енергії та покращує квантову ефективність пристроїв з яскравістю свічення більше 10 000 кд/м² та зовнішньою квантовою ефективністю понад 9 %).

5. Ledwon, P., Motyka, R., Ivaniuk, K., Pidluzhna, A., Martyniuk, N., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Minaev, B. F., & Ågren, H. (2020). The effect of molecular structure on the properties of quinoxaline-based molecules for OLED applications. Dyes and Pigments, 173, 108008. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108008</u> (Scopus, Q1). (Показана технологічна реалізація перенесення енергії від ексиплексного господаря до флуоресцентної домішки, що дозволило підвищити квантову ефективність з 4,5% до 7% завдяки оптимальному використанню енергії, що генерується на ексиплексному інтерфейсі. Цей підхід забезпечує кращу стабільність випромінювання та зменшення деградації матеріалів. Крім

того, перенесення енергії дозволяє оптимізувати електричні характеристики пристроїв, підвищуючи їх енергоефективність (яскравість до 20 000 кд/м², зовнішній квантовий вихід 7% та струмова ефективність 5,8 кд/А) і довговічність, а також надає гнучкість у дизайні гетероструктур для досягнення високої ефективності та функціональності органічних електронних пристроїв).

Розділ 4 «Дослідження електролюмінесценції повноколірного OLED з багатоканальною TADF емісією в умовах парамагнітного резонансу»

6. Bunzmann, N., Krugmann, B., Weissenseel, S., Kudriashova, L., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Cherpak, V., Chapran, M., Grybauskaite-Kaminskiene, G., Grazulevicius, J. V., Dyakonov, V., & Sperlich, A. (2021). Spin- and voltage-dependent emission from intra- and intermolecular TADF OLEDs. Advanced Electronic Materials, 7(3), https://doi.org/10.1002/aelm.202000702 2000702. (Scopus, 01). (Вперше експериментально досліджено багатоканальну електролюмінесценцію повноколірної гетероструктури (ITO/CuI/TCTA/pCNBCzoCF3/m-MTDATA/ pCNBCzoCF3/BCP/Ca/Al) в умовах парамагнітного резонансу. Розраховано екситонний радіус (≥ 1,2 нм) та значення енергетичних щілин між першим збудженим синглетним і триплетним станами для внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного екситонів (ΔЕЅТ в межах 33-45 meV), що дозволяє оптимізувати конструкцію гетероструктури для підвищення ефективності електролюмінесценції. Дані дослідження дозволяють інтегрувати нові функціональні матеріали в складні електронні та оптичні системи, зокрема, в області гнучкої та інтегрованої електроніки, що відкриває перспективи для пристроїв основі органічних напівпровідників. створення нових на Експериментально продемонстровано механізми генерації світла в OLED на основі pCNBCzoCF3 та в ексиплексних системах, розроблених пристроїв.

7. Grybauskaite-Kaminskiene, G., Ivaniuk, K., Bagdziunas, G., Turyk, P., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Cherpak, V., Minaev, B., Hotra, Z., Ågren, H., & Grazulevicius, J. V. (2018). Contribution of TADF and exciplex emission for efficient "warm-white" OLEDs. Journal of Materials Chemistry C, 6(6), 1543–1550. <u>https://doi.org/10.1039/C7TC05392D</u> (**Scopus, Q1**). DOI (Розроблено нові

підходи до формування гетероструктур з багатоканальною емісією, які включають поєднання флуоресцентного випромінювання та довготривалого термоактивованого флуоресцентного випромінювання. Реалізовано як внутрішньомолекулярний, так і міжмолекулярний TADF-ефекти на основі сполуки pCNBCzoCF3, що була використана як зелено-синій емітер, а також як акцепторна складова ексиплексного випромінювання в одній гетероструктурі. Конструкторсько-технологічне поєднання\TADF-випромінювання сполуки pCNBCzoCF3 та ексиплексного випромінювання mMTDATA /pCNBCzoCF3 в отримати олній дозволило повноколірний структурі спектр електролюмінесценції для створення OLED з високою кольоровою точністю та насиченістю. Розроблена концептуальна методика поєднання різних типів емісії на основі однієї сполуки дозволила значно підвищити ефективність пристрою, розширивши спектр випромінювання на весь видимий діапазон. Інтеграція ефектів TADF, що забезпечують покращену квантову ефективність, та взаємодії. ексиплексної яка допомагає оптимізувати характеристики світловипромінювання, дозволила отримати пристрій з яскравістю 40900 кд/м² при 15 В, струмовою ефективністю 53,8 кд/А, енергоефективністю 19,3 лм/Вт і зовнішньою квантовою ефективність 18,8%.

Розділ 5 «Розроблення технологічних підходів реалізації каналів перенесення енергії від органічної компоненти до неорганічної гостьової компоненти в світловипромінювальних композитних гетероструктурах»

8. Ivaniuk, K., Cherpak, V., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Minaev, B., Hotra, Z., Turyk, P., Zhydachevskii, Y., Volyniuk, D., Aksimentyeva, O., Penyukh, B., Lazauskas, A., Tamulevičius, S., Grazulevicius, J. V., & Ågren, H. (2017). BaZrO₃ perovskite nanoparticles as emissive material for organic/inorganic hybrid light-399-403. emitting diodes. Dyes and Pigments, 145. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.020 (Scopus, Q1). (Запропоновано та реалізовано технологічний процес успішно легування нанодисперсним порошком цирконату барію інтерфейсної зони TCTA/Bphen ексиплексу в гібридних світловипромінювальних гетероструктурах, що дозволяє покращити їх фотонні властивості та стабільність.Розроблено технологічний метод «сухого розпилення» (dry spray process) нанопорошку цирконату барію, який успішно інтегрується в архітектуру гібридних світловипромінювальних структур ITO/TCTA/BZO/Bphen/Ca/Al. Цей метод дозволяє досягти максимальної яскравості 3465 кд/м², струмової ефективності 3,88 кд/А та зовнішньої квантової ефективності ≈1,26%, що сприяє підвищенню ефективності та стабільності гібридних OLED-структур).

9. Pidluzhna, A., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Hotra, Z., Chapran, M., Ulanski, J., Tynkevych, O., Khalavka, Y., Baryshnikov, G., Minaev, B., & Ågren, H. (2019). Multi-channel electroluminescence of CdTe/CdS core-shell quantum dots implemented into a QLED device. Dyes and Pigments, 162, 647-653. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.074 (Scopus, Q1). (Вперше досліджено застосування квантових точок CdTe/CdS як емісійного шару в QLED, без використання матриці. Спектр електролюмінесценції таких точок виявляє три основні смуги випромінювання, що вказує на багатоканальне випромінювання через різні механізми рекомбінації електрон-дірка. Порівняння спектрів електролюмінесценції та фотолюмінесценції показує, що ці квантові точки демонструють тип II поведінку при фотозбудженні та змішану поведінку типу I/II при електрозбудженні, що є новим підходом для електронних пристроїв на основі квантових точок. Практично реалізовано електролюмінесценцію квантових точок CdTe/CdS у гібридних гетероструктурах з яскравістю свічення понад 10000 кд/м², що перевищує показники аналогічних матеріалів на основі традиційних органічних світловипромінювальних діодів. Це забезпечує значно вищу ефективність і стабільність свічення в порівнянні з іншими квантовими точками, що використовуються в аналогічних застосуваннях для дисплеїв та освітлення.
Розділ 6 «Багатофункціональне застосування новосинтезованих 2dсполук для розроблення різних типів органічних світловипромінювальних гетероструктур»

Danyliv, Y., Ivaniuk, K., Danyliv, I., Bezvikonnyi, O., Volyniuk, D., 10. Sych, G., Lazauskas, A., Skhirtladze, L., Ågren, H., Stakhira, P., Karaush-Karmazin, N., Ali, A., Baryshnikov, G., & Grazulevicius, J. V. (2023). Carbazole- σ -sulfobenzimide derivative exhibiting mechanochromic thermally activated delayed fluorescence as emitter for flexible OLEDs: Theoretical and experimental 208, 110841. insights. Dyes and Pigments, https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110841 **Q1**). (Scopus, https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110841 (Проведено дослідження механоелектролюмінесцентних властивостей новосинтезованої сполуки, що багатофункціональних використовується ЯК емітер v органічних гетероструктурах, які можуть бути інтегровані в гнучкі електронні пристрої для підвищення їх продуктивності та функціональності. Створено органічну основі пропілкарбазолілгнучку механохромну гетероструктуру на сульфобензіміду, яка забезпечує відтворювану деформаційну чутливість електролюмінесценції в діапазоні згину від 0° до 50°.)

Jatautiene, E., Simokaitiene, J., Sych, G., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., 11. Stakhira, P., Fitio, V., Petrovska, H., Savaryn, V., Nastishin, Y., & Grazulevicius, J. V. (2021). Adjustment of electronic and emissive properties of indolo-carbazoles for non-doped OLEDs and cholesteric liquid crystal lasers. Applied Materials Today, 24, 101121. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101121 (Scopus, Q1). (Досліджено лазерну генерацію на основі новосинтезованих сполук, похідних трифенілвінілфенілу та дигідроіндолокарбазолу, В бездзеркальних рідкокристалічних фотонних структурах, що є важливим кроком у розвитку технологій для оптоелектронних пристроїв. Лазерна генерація на основі цих сполук характеризується максимумом при 515 нм і спектральною шириною 3,5 нм, що робить їх перспективними для високоточних оптоелектронних технологій. Одержано OLED з різноманітною кольоровою гамою (синій, зелений, жовтий) і стабільною зовнішньою квантовою ефективністю (до 3,0% при 20 мА/см²), яка не змінюється при різних струмах живлення).

Розділ 7 «Технологічні особливості побудови RGB систем на основі флуоресцентних та фосфоресцентних емітерів»

12. Keruckienė, R., Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Masimukku, N., Ivaniuk, K., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2018). Benzo[b]carbazole and indole derivatives as emitters for non-doped deep-blue organic light-emitting diodes. Dyes and Pigments, 154, 145–154. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.049G</u> (Scopus, Q1). (Проведено дослідження фотофізичних і кінетичних властивостей новосинтезованих сполук, що дозволило визначити оптимальні матеріали та методи нанесення емісійних шарів для виготовлення флуоресцентних OLED із глибоким синім, синім випромінюванням, інтегрованих у RGB колірну систему).

13. Baryshnikov, G., Gawrys, P., Ivaniuk, K., Witulski, B., Whitby, R., Al-Muhammad, A., Minaev, B., Cherpak, V., Stakhira, P., Volyniuk, D., Wiosna-Salyga, G., Luszczynska, B., Lazauskas, A., Tamulevicius, S., & Grazulevicius, J. V. (2016). Nine-ring angular fused bis-carbazoloanthracene displaying a solidstate based excimer emission suitable for OLED application. Journal of Materials Chemistry C, 4(24), 5795–5805. <u>https://doi.org/10.1039/C6TC01469K</u> (**Scopus, Q1**). (Проведено дослідження фотофізичних і кінетичних властивостей новосинтезованих сполук, що дозволило визначити оптимальні методи нанесення емісійних шарів для виготовлення флуоресцентних OLED синього кольору емісії, інтегрованих у RGB колірну систему).

14. Cekaviciute, M., Simokaitiene, J., Sych, G., Grazulevicius, J. V., Jankauskas, V., Volyniuk, D., Stakhira, P., Cherpak, V., & Ivaniuk, K. (2016). Diphenylethenyl- and methylphenylethenyl-substituted triphenylamines as effective hole transporting and emitting materials. Dyes and Pigments, 134, 593– 600. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.007 (Scopus, Q1). https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.007 (Gropus, Q1). https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.007 (Проведено дослідження фотофізичних і кінетичних властивостей новосинтезованих сполук, що дозволило визначити оптимальні матеріали та методи нанесення емісійних шарів для виготовлення флуоресцентних OLED зеленого кольору випромінюванням, інтегрованих у RGB колірну систему)

15. Stanitska, M., Pokhodylo, N., Lytvyn, R., Urbonas, E., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Ivaniuk, K., Kinzhybalo, V., Stakhira, P., Keruckiene, R., Obushak, M., & Grazulevicius, J. V. (2024). Effects of electron-withdrawing strengths of the substituents on the properties of 4-(carbazolyl-R-benzoyl)-5-CF₃-1H-1,2,3-triazole derivatives as blue emitters for doping-free electroluminescence devices. ACS Omega, 9(12), 14613–14626. <u>https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01077</u> (**Scopus, Q2**). (Виготовлення та дослідження електрофізичних параметрів світловипромінювальних гетероструктур зеленого кольору свічення для RGB колірної системи)

16. Ivaniuk, K., Pidluzhna, A., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Kovtun, Y. P., Hotra, Z., Minaev, B. F., & Ågren, H. (2020). BODIPY-core 1,7-diphenyl-substituted derivatives for photovoltaics and OLED applications. Dyes and Pigments, 175, 108123. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108123</u> (**Scopus, Q1**). (Виготовлення та дослідження електролюмінесцентних та електрофізичних параметрів світловипромінювальних гетероструктур червоного кольору свічення для RGB колірної системи)

17. Bagdziunas, G., Surka, M., & Ivaniuk, K. (2017). High triplet energy exciton blocking materials based on triphenylamine core for organic light-emitting diodes. Organic Electronics, 41, 122–129. <u>https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.002</u> (Scopus, Q1). <u>https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.002</u> (Розроблено підходи побудови архітектури пристрою, що забезпечують стабільні світлові параметри флуоресцентних структур та високу ефективність струмопередачі в гетероструктурах при різних густинах струму).

18. Bagdziunas, G., Grybauskaite, G., Kostiv, N., Ivaniuk, K., Volyniuk, D., & Lazauskas, A. (2016). Green and red phosphorescent organic light-emitting diodes with ambipolar hosts based on phenothiazine and carbazole moieties: Photoelectrical properties, morphology and efficiency. RSC Advances, 6(66), 61544–61554. <u>https://doi.org/10.1039/C6RA12692H</u> (Scopus, Q2). (Вивчено морфологічні особливості функціональних шарів та їхній вплив на ефективність роботи OLEDструктур, що дозволило вдосконалити процеси створення і формування шарів для покращення технологічних характеристик гетероструктур.Сформовано органічні фосфоресцентні світловипромінювальні гетероструктури системи «гість-господар» та вивчені їх основні люмінесцентні та електрофізичні параметри).

Додаток В

СУКУПНІСТЬ СТАТЕЙ У НАУКОВИХ ПЕРІОДИЧНИХ ВИДАННЯХ, ПРОІНДЕКСОВАНИХ У БАЗАХ ДАНИХ SCOPUS ТА/АБО WEB OF SCIENCE, ЯКА МІСТИТЬ HOBI НАУКОВО ОБГРУНТОВАНІ РЕЗУЛЬТАТИ, ВИНЕСЕНІ НА ЗДОБУТТЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ ДОКТОРА НАУК У ВИГЛЯДІ НАУКОВОЇ ДОПОВІДІ:

1. Stanitska, M., Pokhodylo, N., Lytvyn, R., Urbonas, E., Volyniuk, D., Kutsiy, S., Ivaniuk, K., Kinzhybalo, V., Stakhira, P., Keruckiene, R., Obushak, M., & Grazulevicius, J. V. (2024). Effects of electron-withdrawing strengths of the substituents on the properties of 4-(carbazolyl-R-benzoyl)-5-CF₃-1H-1,2,3-triazole derivatives as blue emitters for doping-free electroluminescence devices. ACS Omega, 9(12), 14613–14626. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01077 (Scopus, **Q2**). (результати представлені в розділі 7)



Downloaded via 178.212.111.232 on April 29, 2024 at 12.26:50 (UTC) pubs.ass.org/atrineeutelines for options on how to legitimately share published articles. anayses and density initiational interity (DF1) cardinations support unusual molecular packing and electronic properties. The compounds are capable of glass formation with glass transition temperatures ranging from 54-84 °C. Ionization potentials of the compounds are in the range of 5,98-6.22 eV and electron affinities range from 3.09 to 3.35 eV. Under ultraviolet excitation, the neat films of the compounds exhibit blue emission with photoluminescene compounds are used for the morearchice of host free licity emistion.

See https:

compounds are used for the preparation of host-free light-emitting layers of organic light-emitting diodes with very simple device structures and an external quantum efficiency of 4.6%. ■ INTRODUCTION OLEDs were fabricated with a single layer of 9,10-bis(4-(9H

Studies of organic emitters exhibiting thermally activated delayed fluorescence (TADF) have taken a giant leap forward since the first observation of this phenomenon in 1961.¹ Despite the rapid and profound evolution of the practical branch of this concept since 2012, TADF still attracts attention of researchers due to the possibility to harvest "dark" triplet excitons through the reverse intersystem crossing and thus to achieve 100% of internal quantum efficiency of organic light-emitting diodes (OLEDs).² The state-of-art TADF-based OLEDs are fabricated using complicated multi-based structures containing many functional layers. They are typically based on guest—bast/cohost systems with a specific combina-Studies of organic emitters exhibiting thermally activated nbinabased on guest-host/cohost systems with a specific combin-tion of the electronic properties of guests and hosts.³ based on guest-host/cohost systems with a specific combina-tion of the electronic properties of guests and hosts.^{3,4} However, efficient TADF-based OLEDs with host-free emitting layers are relatively rare due to the limited number of emitters with a perfect combination of required electronic properties. In particular, in the case of blue OLEDs, device efficiencies decrease considerably when one or more functional organic layers are skipped from the OLED structures.⁵ A notable example is yellow single-layer TADF-based OLEDs with an external quantum efficiency (EQE) of 19%.⁶ Such

carbazol-9-yl)-2,6-dimethylphenyl)-9,10-diboraanthracene which was characterized by high photoluminescence quantum yield, and energy levels ensuring the barrier-free transport of holes and electrons. In this work, we aimed to obtain a similar holes and electrons. In this work, we aimed to obtain a similar combination of electronic properties of the new compounds but with emission in the blue spectral region. The molecular design of TADF emitters is unimaginable without nitro-aromatic compounds.⁷ The determining factor that specifies the electronic properties of such heterocycles is the location of free nonbonding electrons on nitrogen atoms. In the case of an essential electron-donor 9H-carbazole, the electron pair on the nitrogen atom participates in electron delocalization, inducing the appearance of negative charges on carbon atoms, thus

ninescence quantum yields ranging from 18 to 27%. The films of selected

Received: February 2, 2024 February 2, 2024 February 23, 2024 February 27, 2024 March 12, 2024 Ravisad Accepted: Published-



//dol.org/10.1021/acsomega.4c01077 ACS Omega 2024, 9, 14613-14626

🚓 ACS Publications

© 2024 The Authors. Published by American Chemical Society 14613

Article



Figure 1. General scheme for the synthesis of compounds 5a-c; yields are shown in parentheses (a). X-ray crystal structure of compound 5b and schematic views from different perspectives (b). Arrangement of molecules of 5b in crystal (c).

bearing the electron-donating ability of the compound." In contrast, the lone electron pairs of nitrogen atoms of pyrimidine and triazine are in the equatorial position to the ring that constrains them from being involved in π -conjugation and causes the appearance of partly positive charges on carbon atoms.^{9,10} This makes them favorable acceptor constituents in the design of donor-acceptor (D-A)-type electroactive compounds. Moreover, in nitrogen-containing heterocycles, triplet states with nn* character are present, which facilitates intersystem crossing, thus increasing the intensity of delayed fluorescence.11 Pyridine, a six-membered heterocycle, gained widespread application in the design of D-A-type TADF emitters, especially when the ring is decorated with strong electron-withdrawing substituents such as carbonitrile. Pyridine-containing materials are among the first-rate skyblue emitters for OLEDs, which demonstrate EQE close to 30%.13 Green and yellow emitting pyridine-based OLEDs exhibited remarkable EQEs of 30.3 and 29.2% respectively.14 A strong electron acceptor triazine moiety, which has three nitrogen and three carbon atoms alternating in the aromatic ring, was combined with the spiro-biacridine electron-donor unit in order to achieve considerable steric hindrance and high PLQYs of the compound in the solid state.¹⁵ EQEs of nearly 21% were obtained for pure blue OLEDs, close to 30% for skyblue devices, and over 35% for greenish-blue devices.¹⁶ Unsymmetrical triazine-acridine conjugate that also had a quinoline moiety in the structure was reported.¹⁷ In this molecule, double charge-transfer excited states were observed. The solution of the compound displayed dual emission, consisting of dominant orange-red emission and sky-blue emission. An extremely high EQE of 31.7% was achieved for OLEDs, with an electroluminescence peak at 593 nm.¹⁷

Triazole is a five-membered heterocyclic aromatic system having three nitrogen atoms. The geometry of the electron pair of the singly bonded nitrogen atom is pyrrole-like, while two others demonstrate pyridine-like behavior.¹⁸ This leads to electron-accepting character which is lower than that of pyridine and triazine but can be significantly reinforced by functionalizing the triazole cycle with various electronwithdrawing substituents.¹⁹ In addition, the decoration of the triazole ring with phenyl substituents through nitrogen atoms allows the achievement of efficient luminescence and high photostability.²⁰ The values of triplet energy levels above 3 eV allow triazole derivatives to be used as appropriate building blocks for the design of TADF materials.^{21,22} Meanwhile, the potential of triazole-based materials as promising TADF emitters is rather neglected. Fluorescent OLEDs based on 4H-1,2,4-triazole derivatives with a maximum EQE of 6.3%



Figure 2. Optimized geometries at the ground state and distributions of HOMO/LUMO orbitals of compounds 5a-5d obtained by theoretical calculations.

and exceptional color purity were reported.²³ According to DFT calculations, in this case, the highest occupied molecular orbital (HOMO) is spread over both triazole rings and electron-donor fragments, which is the restriction for TADF.²³ Triazoles have gained more widespread application as hosts and electron-transporting materials.²⁴⁻²⁶ Bistriazole derivatives with comparable electron and hole mobilities and a large bandgap of 4.0 eV were reported as hosts for blue phosphorescent OLEDs, which demonstrated an EQE exceeding 30%.²⁷ Bipolar hosts demonstrating TADF consisting of triazole as the acceptor and dimethylacridine as the donor were developed.28 The TADF host achieved an EQE of 13.5% with a low roll-off value of 4.4% at a luminance of 1000 cd/m². In our previous work, we reported the convenient synthesis of 1H-1,2,3- triazole-based electroactive materials exhibiting TADF.²⁹ They were used as hosts in efficient solutionprocessed hybrid white light-emitting diodes with a multilayer structure.²⁹ However, to our knowledge, 1H-1,2,3-triazole derivatives have not yet been used for the preparation of hostfree emitting layers for OLEDs.

To identify blue emitters for simplified doping-free electroluminescence devices, we synthesized four new 1H-1,2,3triazole-cored D-A compounds. The electronic properties of the compounds were modified by the attachment of extra groups to the acceptor fragments ((3-methyl)-phenyl-, 4fluorophenyl-, quinolinyl-, or (3-trifluoromethyl)-phenyl) with different electron-withdrawing strengths. The effects of the attachment of these groups on the thermal, electrochemical, photophysical, and electroluminescence properties of the synthesized compounds were studied using theoretical and experimental approaches, including density functional theory (DFT) calculations, X-ray analysis, and optical and luminescence spectroscopy. The best result was achieved for 4-((9Hcarbazol-9-yl)phenyl)(1-(m-tolyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanone containing a (3-trifluoromethyl)phenyl- group. This compound was used as the light-emitting material in the simplified OLEDs, which showed a maximum EQE of up to 4.6%. The fabricated OLEDs exhibited a greenish-blue emission. Their EL spectra were characterized by Commission International de l'Eclairage (CIE) coordinates of (0.34, 0.46).

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and X-ray Analysis. Following the abovedescribed idea of molecular design, donor-acceptor triazolebased compounds 5a-d were obtained via a three-step synthetic pathway (Figure 1a). The building block for the formation of the triazole ring, 1,3-diketone 1 was easily synthesized from commercially available 4'-bromoacetophenone via Claisen condensation with ethyl trifluoroacetate. The treatment of compound 1 with the appropriate azide 2a-d in trimethylamine resulted in the formation of the corresponding triazoles 3a-d in 79–88% yields.

Carbazolyl-substituted triazoles 5a-d were obtained via copper-catalyzed Ullmann-Goldberg cross-coupling of carbazole 4 and the corresponding brominated derivatives 3a-d. Refluxing a mixture of 3a-d, carbazole, copper, copper chloride, potassium carbonate, and phenanthroline in xylene afforded the target compounds 5a, 5b, 5c, and 5d. Although the reaction conditions were rather harsh, the products of the nucleophilic substitution of fluorine atoms were not detected. ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, elemental analysis, and mass spectrometry were used to identify the chemical structures of the compounds (Supporting Information).

X-ray single-crystal analysis was performed for compound $5b^{-1}$. The crystals were grown by slow evaporation of ethanol from the solution. Figure 1b, c represents the conformational pattern and the packing of the molecules of 5b in a single crystal. Single-crystal data analysis revealed that compound 5bcrystallized in a triclinic crystal system in the space group P1(Table S1). In the crystalline lattice, compound 5b takes part in abundant intermolecular interactions of several types, such as $\pi \cdots \pi$ stacking of adjacent carbazolyl units with a distance of 3.391 Å; C-H $\cdots \pi$ interactions between adjacent carbazolyl units with a distance of 2.715 Å; C-H \cdots O interactions between the adjacent benzoyl units with a distance of 2.449 Å;

ACS Omega			http://pubs.acs.org/journal/acsodf				Article	
Table 1.	Electrochem	ical Character	ristics of Com	pounds 5a-c	d			
	Econart, V	IP ^{CVa} , eV	Ecrard, V	EA ^{CVB} , eV	E _C ^{CVE} , eV	HOMO, eV	LUMO, eV	Δ _{HOMD-LUMOb} eV
5a	0.88	5.98	-2.01	3.09	2.89	-5.45	-2.38	3.07
5b	0.94	6.04	-1.98	3.12	2.92	-5.49	-2.47	3.02
5c	0.96	6.06	-1.94	3.16	2.90	-5.46	-2.61	2.85
5d	1.12	6.22	-1.75	3.35	2.87	-5.53	-2.65	2.88

^aIonization potential was calculated using the equation $IP^{CV} = 5.1 \text{ eV} + E_{out} E_{outet}^{md}$ is the onset of the first reduction wave (with respect to ferrocene). ^BElectron affinity was calculated using the equation $EA^{CV} = 5.1 \text{ eV} - E_{md}$. ^cEnergy gap was determined from the equation $E_G^{CV} = IP - EA$. ^d E_{outet}^{md} is the onset of the first oxidation wave (with respect to ferrocene).

F.-.F interactions with a distance of 2.924 Å between neighboring trifluoromethyl fragments; and C-F--F interactions between the 4-fluorophenyl fragment and the neighboring fluorine atom from the trifluoromethyl group with a distance of 2.875 Å. According to the X-ray data, trifluoromethyl and carbonyl groups, which both express strong electron-accepting characteristics are located in close proximity to each other, although the rotation around the carbonyl-triazole bond is not restricted. The distance between them is estimated to be 3.046 Å. Such uncommon packing can be explained by the presence of a partly positive charge on the carbon atom of the trifluoromethyl group and the presence of a lone electron pair on the oxygen atom of the carbonyl group, resulting in attractive CF3-O interactions. Wildberg et al. first theoretically investigated such kind of interactions in 2019.³ According to the reported results, the theoretically predicted distance between the carbon atom of the trifluoromethyl group and the oxygen atom of the keto group in the complex of CF4 and acetone is 3.23 Å. In the case of compound 5b, such a distance is even shorter, resulting in a higher interaction energy.

Theoretical Calculations and Electrochemical Properties. Visualization of the optimized ground-state (S_0) geometries demonstrates that the structures of all of the compounds are not planar, and central phenyl rings are rotated by 44° with respect to the carbazole scaffolds (Figure 2). Such values of the dihedral angles are typical for the molecules of carbazole derivatives with a donor-acceptor architecture.^{31,32}

Due to the similarity of the electronic properties of the donor and acceptor constituent fragments and the similarity of the optimized geometries, the delocalization of the frontier molecular orbitals (FMOs) is almost the same for all four compounds. No shift in the FMO distribution was observed with the change of acceptor strength. The HOMOs were found to be distributed mainly over the electron-donating phenylcarbazole fragments, whereas the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) were delocalized over the electron-accepting N-substituted triazole scaffolds. The HOMOs and LUMOs were not completely separated. Partial overlapping of the FMOs was also observed on the carbonyl groups and phenyl linkers for all of the studied compounds (Figure 2). Such a distribution of electronic density indicates the possibility of intramolecular charge transfer (ICT) from the carbazole donor to the triazole acceptor moiety. The energy levels of the HOMO and LUMO were found to be in the range of 5.53-5.45 and 2.38-2.65 eV, respectively. Compound 5d was characterized by the deepest HOMO and LUMO levels of 5.35 and 2.65 eV, respectively (Table 1). Theoretical calculations demonstrated that triazole derivatives 5a-5d can be regarded as promising CT emitters for OLEDs.

To estimate the electrochemical properties of compounds 5a-d, cyclic voltammetry measurements were performed for dichloromethane solutions. Tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) was used as a supporting electrolyte. All of the compounds were found to be electrochemically stable, as they all demonstrated reversible oxidation and reduction processes (Figure 3).



Figure 3. Cyclic voltammograms of compounds 5a-d.

The ionization potential (IPCV) and electron affinity (EACV) values as well as the corresponding onset potentials of the oxidation and reduction curves with respect to ferrocene are summarized in Table 1. Compound 5a, which contains electron-donating methyl groups attached to the acceptor fragment, demonstrated the lowest IP of 5.98 eV. The IP^{CV} values of compounds 5b and 5c were found to be almost identical. One extra trifluoromethyl group in the structure of compound 5d raised its ionization potential to 6.22 eV. This was the highest value obtained for the investigated series of compounds. The values of EA^{CV} showed a tendency to increase in the series of compounds from 5a to 5d with the change of the substituent at the first position of the triazole ring to a more electron-deficient one. Compound 5a, which had the lowest electron-withdrawing ability of the acceptor moiety, demonstrated the lowest value of EA. The deepest EA was observed for compound 5d due to the strong electronwithdrawing character of the two CF3 groups. The HOMO and IP^{CV} values were found to have a good correlation. The absolute IP^{CV} values were found to be slightly higher than the theoretically calculated HOMO energies. Compound 5d exhibited the highest IP value of 6.22 eV and the deepest HOMO of -5.53 eV. Compounds 5b and 5c exhibited almost

Article



Figure 4. UV/vis spectra of dilute toluene solutions (a) and neat films (b) and theoretical UV/vis spectra (c-f) of compounds 5a-5d, simulated with Gaussian '16 software.

identical absolute values of IP^{CV} and HOMO energies of 6.06/ -5.49 and 6.04/-5.46 eV. For compounds 5a and 5b, the LUMO energy values were found to be -2.38 and -2.42 eV, respectively. For quinolinyl- and (3-trifluoromethyl)-phenylsubstituted triazoles 5c and 5d, the LUMO energy values were deeper, i.e., of -2.61 and -2.65 eV. The EA^{CV} values electrochemically estimated for these compounds also correlated with the results obtained by theoretical calculations.

According to the results of DFT calculations, compound 5a had the broadest energy bandgap of 2.92 eV. The broadest bandgap calculated from the CV data of E_G^{CV} was observed for compound 5b (2.92 eV). Nevertheless, both theoretically and experimentally estimated differences in the bandgaps for compounds 5c–5d did not vary noticeably. This allows us to predict that all of the compounds could undergo effective charge transfer upon electrical excitation (Table 1).

Photophysical Properties. UV/vis spectra of the toluene solutions and neat films of the triazole derivatives (5a-d) are presented in Figure 4a,b. The studied compounds absorbed electromagnetic radiation of up to 420 nm. Similar shapes and widths of the absorption spectra of the toluene solutions of the compounds were observed. They all demonstrated well-defined maxima at 290, 337, and 375 nm. These maxima can be attributed to the overlapping of the locally excited (LE) transitions of the donor and acceptor as well as the chargetransfer (CT) transition between the donor and acceptor, as discussed in more detail below. For all four compounds, the absorption spectra of solid films were slightly red-shifted in comparison with that of the toluene solutions. These shifts could be explained by enchanced intermolecular interactions in the solid state.

To determine the origin of the lowest energy bands (LEBs) observed in the UV/vis spectra, quantum chemical calculations were performed for compounds 5a-d (Figure 4b). The LEB of compound 5a resulted from the overlapping of transitions from the S₀ ground state to the S₁ and S₄ excited states (H \rightarrow L; H \rightarrow L + 1). The S₀ \rightarrow S₁ and S₀ \rightarrow S₄ transitions are mainly of the ICT characteristics. Charge transfer occurred from the carbazole-donating unit to the triazole-accepting moiety (Figures 4b and S21, Table S2). The LEB of compound 5b \rightarrow L) and S₀ \rightarrow S₄ (H-3 \rightarrow L; H \rightarrow L + 1) electronic transitions (Figures 4b and S24, Table S5). It can be therefore stated that the origin of the LEBs of the neat films and toluene solutions of Sa-Sd with maxima at ca. 375 nm (Figure 4b) is intramolecular charge transfer.

Additionally, theoretical simulations of the UV/vis spectra also revealed electronic transitions toward excited states with higher energies. Figure 4b shows a considerable impact of transitions $S_0 \rightarrow S_7$ and $S_0 \rightarrow S_{10}$ for compound 5a, $S_0 \rightarrow S_8$ for compound 5b, $S_0 \rightarrow S_6$ for 5c, and $S_0 \rightarrow S_{10}$ for compound 5d. These transitions resulted from the overlapping of intramolecular charge transfer and local excitation of the triazole moiety (Figures S4–S7). In our previous work,²⁹ we described similar derivatives of benzoyl-1*H*-1,2,3-triazole that have donor carbazole fragments attached at the *ortho-* and *meta-*positions. In that case, LEBs resulted mainly from the $n-\pi^*$ transitions of the triazole moiety.

The photoluminescence (PL) spectra of 10^{-5} M toluene solutions of compounds 5a-5d exhibited unstructured bands with well-defined intensity maxima at ca. 460 nm (Table 2,

Table	2.	Photophysical	Characteristics	of	Compounds :	5a-
5d					-	

	5a	5b	5c	5d
λ_{m}^{a} (nm)	450	455	457	460
λ _m ^b (nm)	474	492	484	488
Λ_{abs}^{c} (nm)	289, 337, 375	289, 337, 375	289, 337, 372	289, 338, 370
Φ _p ^d (%)	18	18	21	27
T1 at	3.63	4.09	3.13	6.03
2 ¹⁰		15.10	9.15	
x ^{2 str}	0.68	0.754	0.979	1.076
T1 NCUUM	3.21	4.03	2.21	6.04
r ₂ wcum		15.71	8.06	
χ^2 vacuum	1.02	0.839	0.989	1.108
E ₅₁ (eV)	3.90	3.05	3.06	3.05
E _{T1} (eV)	3.02	2.92	2.87	3.00
ΔE_{ST} (eV)	0.88	0.13	0.19	0.05

^aWavelengths of the emission maxima of 10⁻⁵ toluene solutions. ^bWavelengths of the emission maxima of the solid films. ^cWavelengths of the absorption maxima of 10⁻⁵ toluene solutions. ^dFluorescence quantum yields of solid samples were determined by a calibrated integrating sphere, τ_1 , τ_2 -photoluminescence lifetimes, χ^2 -double exponential function, E_{s1} -energies of the first singlet excited states, E_{T1} -energies of the first triplet excited states, and ΔE_{sT} -singlet-triplet energy splitting.

Figure 5a). All of the emission spectra were found to be Gaussian-shaped, which was indicative of charge transfer from donor to acceptor moieties³³ and conformed with the results of computational studies. The emission maxima of the investigated compounds were found to be blue-shifted in comparison to those of our previously reported derivatives of benzoyl-1*H*-1,2,3-triazole ($\lambda_{max PL} = 480 \text{ nm}$).²⁹ This observation can be attributed to the effect of different substitution patterns. The carbazole fragment acts as a weaker electron donor when the phenyl linker is attached to the *para*-position Article

226

in comparison to the meta- and ortho-linkages^{34,35} The position of the emission maxima of the toluene solutions of the investigated compounds correlated with the acceptor strength. Compound Sd with a (m-trifluoromethyl)-phenyl substituent at the triazolyl-acceptor part exhibited the most red-shifted emission maximum at 460 nm, while compound Sa with the (m-methyl)-phenyl fragment exhibited an emission maximum at 450 nm. No increase of PL intensity was observed after deoxygenation of the solutions. Figure S25 shows the PL decay curves of toluene solutions of compounds Sa-Sd. These were adequately represented by a single-exponential fit. No evidence of delayed fluorescence was observed. This observation together with the absence of a PL intensity increase after the removal of oxygen evidenced that the contribution of triplet excited states in the emission was rather negligible.

The PL maxima of the solid films of compounds 5a-5d (Figure 5b) were found to be bathochromically shifted with respect to those of toluene solutions. As long as the distance between molecules is considerably shortened in the solid state compared to dilute solutions, the redshifts can be attributed to intermolecular interactions. The most noticeable red shift of 37 nm was observed for compound 5b. The PL quantum yields (PLQY, Φ_F) of the solid films of compounds Sa and Sc were found to be 18%. Compound 5d showed the highest PLQY of 27%. The PL lifetimes of the films were found to be longer than those of the toluene solutions (Figure S26). The films of compounds 5a and 5c exhibited single-exponential PL decays. For the solid films of compounds 5b and 5d, it was possible to fit the decay curves using a biexponential model. The longer relaxation pathway with $\tau_1 = 4.09$ ns and $\tau_2 = 5.10$ ns was observed for compound 5b. After the removal of oxygen, the PL intensity of the films increased to a greater extent than in the case of the corresponding toluene solutions. Thus, for the solid films of the investigated triazole derivatives, the contribution of triplet excited states to emission was more pronounced than for the solutions.

In order to estimate the energies of the first singlet (S1) and first triplet (T1) excited states as well as singlet-triplet energy splitting (ΔE_{ST}), the fluorescence and phosphorescence spectra of the THF solutions of compounds 5a-5d were recorded at 77 K (Figure 6). The S₁ energy values were estimated from the high-energy onsets of the fluorescence spectra. They were found to be in the range of 3.05-3.9 eV. The T1 values estimated from the onset of the phosphorescence spectra were in the range of 2.87-3.02 eV. Compounds 5a and 5c were characterized by a relatively wide energy gap between the energy levels S1 and T1. In contrast, compounds 5b and 5d possessed rather low ΔE_{ST} of 0.13 and 0.05 eV, respectively. Such small ΔE_{ST} values ensure thermally activated delayed fluorescence (TADF). They promote efficient singlet-triplet upconversion from notradiative T1 excitons to radiative S1 excitons.

Thermal Analysis. The thermal properties of compounds 5a-d (Figure 7) were investigated by employing thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) under an inert atmosphere. A summary of their thermal characteristics is given in Table 3. The thermal stability of the investigated compounds was strongly influenced by the substituents on the triazole ring. Trifluoromethyl substituents are known to improve the thermal stability of organic semiconductors.³⁶ In the case of compound 5d, the incorporation of one extra CF₃ group increased the temperature of the onset of thermal degradation to 319 °C. For



Figure 5. Photoluminescence spectra of degassed and air-equilibrated toluene solutions (a) and of solid films (b) of compounds 5d-5a recorded in air and vacuum.

compounds 5a and 5b, 10% mass loss occurred at 295 and 294 °C, respectively. For quinoline-containing compound 5c, a 10% mass loss occurred at 276 °C.

All of the compounds were obtained as yellow crystals. The DSC measurements proved their crystalline nature. During the first heating scan, compound 5b exhibited the highest melting point at 235 °C. Compound 5a exhibited two closely located endothermic melting signals at 177 and 182 °C. This observation can be explained by the presence of two different types of crystals in the sample (polymorphism).³⁷ Quinolinecontaining compound (5c) showed a melting signal at 215 °C. No crystallization peaks were observed during the cooling process for any compound. In the second heating scan, compounds 5b and 5c showed identical glass transition temperatures at 75 °C. For compound 5d, the transformation into a glassy state occurred at 54 °C. Compound 5a, which contains a 3-methylphenyl moiety, exhibited a considerably higher glass transition temperature of 84 °C.

Electroluminescence. Taking into account the smallest ΔE_{ST} values (Table 2), the EL properties of compounds 5b and 5d were studied by constructing an OLED with an ITO/ Cul (2 nm)/TCTA (20 nm) emitting layer (EML) (70 nm)/ TPBi (20 nm)/Ca/Al (Figure 8a). Such a device structure is very similar to that of the single-layer CzDBA-based OLEDs mentioned in the introduction.² Commercial materials copper(I) iodide (CuI), tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TCTA), and 2,2',2"-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimi-dazole) (TPBi) were used as functional materials in the fabrication of OLEDs (Figure 8b). For hole injection, a TCTA layer, in combination with CuI,³⁸ was used.³⁹ The TPBi layer was used as the electron-transporting layer. Electron injection was done from the Ca cathode with a low work function of 2.9 eV (Figure 8a). In addition, blocking of triplets within the EML can be expected due to the high triplet levels of TCTA (2.8 eV⁴⁰) and TPBi (2.7 eV⁴¹).

The EL spectra of devices A and B peaked at 531 and 490 nm, respectively, confirming emission from 5b and 5d (Figure 9a). The bluish-green and greenish-blue EL colors of devices A and B with CIE coordinates (0.34, 0.46) and (0.28, 0.38), respectively, were obtained (Figure 8a, Table 4). The electroluminescence (~1 cd/m²) of devices A and B was observed at relatively high turn-on voltages (V_{on}) of 6.8 and 8.2 V, respectively (Figure 9b, Table 4). Such V_{on} values can be attributed to the injection properties of the fabricated devices, which did not contain many functional layers. It is evident that further chemical modification of emitters is needed to achieve state-of-the-art parameters of blue single-layer OLEDs.

Nevertheless, the brightness of devices A and B exceeded 1000 cd/m² and reached a maximum value of 3742 cd/m² in the case of device B (Figure 9b, Table 4). Device A showed a



Figure 6. Photoluminescence and phosphorescence spectra of THF solutions of compounds 5a-5d recorded at 77 K. Phosphorescence spectra were recorded using a delay of 50 ms after excitation. The S₁ and T₁ energy levels were calculated from the corresponding onsets, as shown by the blue lines.

higher maximum EQE of 4.6% than that of device B (1.6%) (Figure 9c). These values were obtained at a high brightness of ca. 1000 cd/m². This apparently can be explained by the hole– electron disbalance at low current densities. In addition, these values are not in agreement with the trend of the PLQY values of the films of 5b (18%) and 5d (27%) (Table 2). Thus, the efficiency of the simplified OLED A and B was more sensitive to the charge-injecting and charge-transporting properties than the PLQY of the EMLs of 5b and 5d. It should be noted that compounds 5b and 5d were characterized by triplet harvesting via TADF. This claim is supported by the relatively high EQE of 4.6% for device A containing emitter 5b, which is characterized by a PLQY of 18%.

CONCLUSIONS

Four D–A-type derivatives of triazoles decorated with different substituents were designed, synthesized, and characterized. The effect of modification of the acceptor site on the properties of the compounds was studied. The compounds containing 4-fluorophenyl and (3-trifluoromethyl)-phenyl fragments have demonstrated promising properties. They formed molecular glasses with glass transition temperatures of 75 and 54 °C, respectively. A 10% weight loss was observed at 294 and

319 °C, respectively. The bluish-green emission of the compounds is assigned to the charge transfer from the carbazole donor moiety to the triazole acceptor. The origin of emission was thermally activated delayed fluorescence resulting from fast singlet-triplet upconversion. It is demonstrated that the introduction of fluorine atoms into the acceptor unit can result in the improvement of thermal properties, enhancement of photoluminescence quantum yield, and decrease of singlet-triplet energy splitting. These compounds were used for the preparation of light-emitting layers of host-free OLEDs with a simplified structure. A maximum external quantum efficiency of 4.6% was achieved for the device containing an emitting layer of 4-((9H-carbazol-9-yl)phenyl)(1-(m-tolyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanone. The fabricated OLED exhibited greenish-blue emission with electroluminescence characterized by Commission International de l'Eclairage (CIE) coordinates (0.34, 0.46). This research indicates that by carefully engineering the donor-acceptor-type molecules based on the 1H-1,2,3-triazole core, it is possible to obtain emitters for efficient OLEDs, even with a very simple structure.



EXPERIMENTAL SECTION

Instrumentation. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on Varian Unity Plus 400 (400 and 101 MHz, respectively) and Bruker Avance 500 (500 and 126 MHz, respectively) spectrometers in DMSO- d_{δ} and CDCl₃- d_{δ} solutions, respec-

tively, using TMS or the residual peaks of the solvent (2.50 ppm for ¹H nuclei and 39.5 ppm for ¹³C nuclei) as internal references. Mass spectral analyses were performed using an Agilent 1100 series LC/MSD in the API-ES/APCI mode (200 eV). Elemental analysis was performed using a Carlo Erba

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01077 ACS Omega 2024, 9, 14613-14626

http://pubs.acs.org/journal/acsodf

Table 3. Thermal Characteristics of Compounds 5a-da

	compound	T _{dec-10%} °C	$T_p \circ C$	T _m , ℃
	5a	295	84	177, 182
	5b	294	75	235
	5c	276	75	215
	5d	319	54	158
41 m		. Canada - 1		

^aT_{dsc-tos}—temperature of 10% weight loss; Tg— temperature of glass transition; Tm—temperature of melting point.

1106 instrument. The melting points were determined on a Mel-Temp melting point apparatus. IR spectra were recorded on a Bruker VERTEX 70 Fourier-transform infrared (FT-IR) spectrometer. X-ray single-crystal diffraction was performed on a diffractometer with a CCD detector using a Cu K α radiation source ($\lambda = 1.5418$ Å).

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed by using a TA Instruments Q2000 instrument. The samples were examined under a nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C/min. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a TA Instrument Q50 instrument. The heating rate was 20 °C/min under a nitrogen atmosphere.

The ground-state geometries were optimized by using the B3LYP (Becke three parameters hybrid functional with the Lee–Yang–Perdew correlation) functional at the 6-31G(d,p)level in vacuum with the Gaussian program. UV–vis spectra was generated by using the B3LYP (Becke three parameters hybrid functional with the Lee–Yang–Perdew correlation) functional at the 6-31G(d,p) level in a vacuum with the Gaussian program.

Cyclic voltammetry measurements were performed by using a platinum working electrode (a disk with a diameter of 2 mm) in a three-electrode cell with an Autolab-type potentiostat– galvanostat. The measurements were carried out for solutions in dry dichloromethane containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate at 25 °C, with a scan rate of 50 mV/s and a sample concentration of 10^{-3} M. The potentials were measured against silver as a quasi-reference electrode. Platinum wire was used as the counter electrode. The potentials were calibrated with a standard ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) redox system.

Thin solid films for the measurement of UV/vis and PL spectra were prepared by drop-casting 2 mg/mL toluene solutions of the compounds on precleaned quartz substrates. The UV/vis spectra of the solutions and thin films of the compounds were recorded by a PerkinElmer UV/vis Spectrometer Lambda 25. An Edinburgh Instruments FLS980 spectrophotometer and a PicoQuant LDH-D-C-375 laser with an excitation wavelength of 374 nm were used to record the photoluminescence spectra of the solutions and thin films, and the corresponding photoluminescence decays. The phosphorescence spectra of the THF solutions were recorded at 77 K with a delay time after excitation (330 nm) exceeding 50 ms.

Materials. Synthesis of (Bromoaryl)-(1-aryl-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanones 3 (General Procedure). A mixture of the corresponding 1-(bromoaryl)-4,4,4trifluorobutane-1,3-dione 2 (3 mmol), the appropriate aryl azide 1 (3 mmol), and triethylamine (1.30 mL, 9 mmol) was heated at 70–75 °C for 5 h. After cooling to room temperature, the formed solid was mixed with isopropanol, filtered, and dried in air to give the target triazole 3.

4-(Bromophenyl)-(1-(m-tolyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanone **3a**. was obtained as a white solid: yield, 79%; m.p., 111–112 °C. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 8.04 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H^{ArBe}-2,6), 7.86 (d, J =7.9 Hz, 2H, H^{ArBe}-3,5), 7.57–7.50 (m, 4H, H^{Ar}), 2.42 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆): δ 184.54 (CO), 144.57 (C^{Triazole}-4), 139.56 (C^{Trol}-3), 139.28 (C^{Trol}-1), 135.02 (C^{ArBe}-1), 132.28 (2xCH^{ArBe}-2,6), 132.06 (CH^{Tol}-4), 132.01 (2xCH ^{ArBe}-3,5), 129.41 (CH^{Tol}-4), 129.21 (q, ²J_{C-F} = 41.5 Hz, C^{Triazole}-5), 128.97 (C^{ArBe}-4), 126.51 (CH^{Tol}-2), 123.27 (CH^{Tol}-6), 118.52 (q, ¹J_{C-F} = 270.5 Hz, CF₃), 20.68 (CH₃). MS (m/z): 410, 412 (M⁺ + 1). Anal. calcd for C₁₇H₁₁BrF₃N₃O (410,1942): C, 49.78; H, 2.70; N, 10.24; found: C, 49.70; H, 2.93; N, 10.15.

(4-Bromophenyl)(1-(4-fluorophenyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanone **3b**. was obtained as a white solid: yield, 89%; m.p., 136–137 °C. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 8.05 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.90–7.80 (m, 4H), 7.53 (t, J = 8.1 Hz, 2H, H^{ArE}-3,5). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆): δ 184.44 (CO), 163.34 (d, ¹J_{C-F} = 249.5 Hz, C^{ArE}-4) 144.53 (C^{Trazols}-4), 134.61 (C^{ArBr}-1), 132.26 (2xCH^{ArBr}-2,6), 132.00 (2xCH^{ArBr}-3,5), 131.39 (d, ⁴J_{C-F} = 2.4 Hz, C^{ArE}-1), 129.21 (d, ²J_{C-F} = 41.2 Hz, C^{Trazols}-5), 128.98 (C^{ArBr}-4), 128.92 (d, ³J_{C-F} = 9.5 Hz, 2xCH^{ArE}-2,6) 118.83 (d, ¹J_{C-F} = 270.4 Hz, CF₃), 116.71 (d, ²J_{C-F} = 23.6 Hz, 2xCH^{ArE}-3,5). MS (m/z): 414, 416 (M⁺ + 1). Anal. calcd for C₁₆H₈BrF₄N₃O (414,1576): C, 46.40; H, 1.95; N, 10.15; found: C, 46.53; H, 1.88; N, 10.14.

(4-Bromophenyl)(1-(quinolin-5-yl)-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanone 3c. was obtained as a white solid: yield, 88%; m.p., 187–188 °C. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 9.10 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H^{Qain}-2), 8.42 (d, J = 7.2



Figure 8. Equilibrium energy diagrams (a) of devices A and B, and molecular structures (b) of the functional materials.

14622

Article



Figure 9. EL spectra (a), current density and brightness versus external voltage plots (b), and EQE as a function of current density (c) of devices A and B.

Table 4. Output EL	Parameters of	Devices A	A and B
--------------------	---------------	-----------	---------

device	EML	V ₀₁₂ "(V)	max. brightness, cd/m	ab CE _{man} cd/A ^c	EQE _{max} % ^d	λ _{IL} , nm ^e	CIE $(x; y)$
A	5b	6.8	2465	13.2	4.6	531	(0.34, 0.46)
							(
в	50	8.2	3742	3.7	1.0	490	(0.28, 0.38)
"Turn-on	voltage. ^b Mar	umum brightness.	"Maximum current	efficiency. dMaximum	external quantum	efficiency.	"Wavelengths of the
electrolumi	inescence maxi	ma. ^f Commision Ir	ternationale l'Eclarais	e color coordinates.			-

Hz, 1H, H^{Quin}-4), 8.18 (d, J = 6.0 Hz, 2H, H^{Ar}-2,6), 8.12 (d, J = 5.9 Hz, 1H, H^{Quin}-8), 8.08–7.99 (m, 2H, H^{Quin}-6,7), 7.91 (d, J = 6.4 Hz, 2H, H^{ArBr}-3,5), 7.70 (br.s, 1H, H^{Quin}-3). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ 184.85 (CO), 152.70 (CH^{Quin}-2), 147.84 (C^{Quin}-8a), 145.23 (C^{Triazole}-4), 135.17 (C^{ArBr}-1), 133.52 (CH^{Quin}-4), 132.99 (2xCH^{ArBr}-2,6), 132.43 (2xCH^{ArBr}-3,5), 131.34 (CH^{Quin}-8), 131.08 (CH^{Quin}-6), 129.44 (d, ²J_{C-F} = 41.4 Hz, C^{Triazole}-5), 129.40 (C^{ArBr}-4), 129.34 (CH^{Quin}-7), 126.98 (CH^{Quin}-4), 124.87 (C^{Quin}-4a), 124.10 (CH^{Quin}-7), 119.31 (q, ^JJ_{C-F} = 270.6 Hz, CF₃). MS (m/z): 447, 449 (M⁺ + 1). Anal. calcd for C₁₉H₁₀BrF₃N₄O (445,9990): C, 51.03; H, 2.25; N, 12.53; found: C, 51.11; H, 2.27; N, 12.49.

4-Bromophenyl(5-(trifluoromethyl)-1-(3-(trifluoromethyl)phenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanone 3d. was obtained as a white solid: yield, 79%; m.p., 170–171 °C. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 8.29 (s, 1H, H^{Ae}-2), 8.18–8.11 (m, 2H, H^{Ae}-4,6), 8.07 (d, J = 7.2 Hz, 2H, H^{Ae}E-2,6), 7.97 (t, J = 7.0 Hz, 1H, H^{Ar}–5), 7.89 (d, J = 6.8 Hz, 2H, H^{ArBr}–3,5). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ 184.94 (CO), 145.04 (C^{Trizzolc}–4), 136.18 (C^{Ar}–1), 135.07 (C^{ArBr}–1), 132.74 (2xCH^{ArBr}–2,6), 132.55 (2xCH^{ArBr}–3,5), 131.66 (CH^{ArCF}– 6), 131.20 (CH^{ArCF}–5), 130.73 (q, ²J_{C-F} = 32.8 Hz, C^{ACF}–3), 129.84 (q, ²J_{C-F} = 41.6 Hz, C^{Trizzole}–5), 129.59 (C^{ArBr}–4), 128.85 (q, ³J_{C-F} = 3.2 Hz, CH^{ArCF}–4), 124.27 (q, ³J_{C-F} = 2.9 Hz, CH^{ArCF}–2), 123.79 (q, ¹J_{C-F} = 272.8 Hz, CF₃), 119.26 (q, ¹J_{C-F} = 271.0 Hz, CF₃^{Trizzole}). MS (m/z): 464, 466 (M⁺ + 1); Anal. calcd for C₁₇H₈BrF₆N₃O (462, 9755): C, 43.99; H, 1.74; N, 9.05; found: C, 43.90; H, 1.93; N, 9.00.

Synthesis of (9H-carbazol-9-yl-aryl)-(1-aryl-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanones 5 (General Procedure). In a Schlenk flask (25 mL), bromo-containing triazoles 3 (0.671 mmol), carbazole 4 (0.2 g, 1.197 mmol), potassium carbonate (0.2 g, 1.45 mmol), copper powder (10 mg, 0.156 mmol), copper(I)chloride (10 mg, 0.100 mmol), 1,10phenanthroline (20 mg, 0.12 mmol), and xylene (7.0 mL)

Article

were placed. The reactions were performed under gentle stirring and refluxing (oil bath, temperature ≈ 150 °C) for 36– 48 h (TLC control). After completion of the reaction, the mixture was filtered through a Celite layer. All volatiles were evaporated in a vacuum. The residue was purified by silica gel column chromatography. The obtained compounds 5 were additionally recrystallized from appropriate solvents.

(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)(1-(m-tolyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanone 5a. was obtained as yellow crystals: yield, 41%; m.p., 147-149 °C; eluent for column chromatography, DCM/Hex (2:1); recrystallized from ethanol. 1H NMR (400 MHz, CDCl3) δ 8.52 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.84 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.53-7.46 (m, 4H), 7.43-7.34 (m, 4H), (d,) = 6.2 Hz, 217, 105 2.53 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 183.86 (C=O), 143.24 (C^{Titazok}-4), 140.12 (2xC^{Cartizzok}-8a,9a), 140.08 (C^{Ar}-4), 135.38 (C^{Tol}-1), 134.11 (C^{Tol}-3), 132.63 (2xCH^{Ar}-2,6), 132.01 (CH^{Tol}-4), 129.84 (q, ${}^{2}J_{C_{-F}} = 41.6$ Hz, C^{Trimole}-5), 129.38 (CH^{Tol}-4), 126.36 (2xCH^{Carbanole}-2,7), 126.30 (2xCH^{Carbanole}-3,6), 126.18 (CH^{Tol}-2), 124.02 (2xC^{Carbanole}-4a,4b), 122.68 (CH^{Tol}-6), 120.79 (2xCH^{Carbande}-4,5), 120.47 (2xCH^{Ar}-3,5), 118.99 (q, ¹J_{C-F} = 270.9 Hz, CF₃^{Triazole}), 109.91 (2xCH^{Cartum} 1,8), 21.29 (CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -56.08 (CF₃). MS (m/z): 497 (M⁺ + 1). IR ν_{max} (KBr) cm⁻¹: 3080, 3054, 3018 (-C-H Ar), 2994, 2943, 2925 (-C-H Aliph.), 1678, 1562, (C=O); 1360, 1335, 1316 (-C-N-); 1198, 1124 (-CF₃). Anal. calcd for $C_{29}H_{19}F_3N_4O$ (496,4932): C, 70.16; H, 3.86; N, 11.28; found: C, 70.07; H, 3.81; N, 11.21.

(4-(9H-Carbazol-9-yl)phenyl)(1-(4-fluorophenyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanone 5b. was obtained as bright yellow needles: yield, 67%; m.p., 150-151 °C; eluent for column chromatography, DCM/Hex (1:1); recrystallized from ethanol. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.52 (td, J = 8.8, 2.1 Hz, 1H), 8.18 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.85 (td, J = 8.8, 1.9 Hz, 1H), 7.64-7.58 (m, 2H), 7.50-7.45 (m, (d, J = 6.8, 1.9 Hz, 111), J = 7.58 (m, 211), J = 5.6 (m, 211), J = 5.6 (m, 211), J = 7.33 (m, 211). J = 13C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 183.65 (CO), 161.30 (d, $J_{C-F} = 251.5$ Hz, C^{AeF} -4), 145.84 ($C^{Trimole}$ -4), 143.35 (C^{Ar} -4), 140.10 ($2xC^{Carbanole}$ -8a,9a), 133.96 $(C^{Atf}-1)$, 145.55 (C^{-4}) , 140.10 $(2xC^{-2}-3x_3y_3)$, 155.96 $(C^{Atf}-1)$, 132.62 $(2xCH^{Ar}-2,6)$, 128.37 $(q, {}^2J_{C-F} = 41.6 \text{ Hz}, C^{Trianole}-5)$, 127.80 $(d, {}^3J_{C-F} = 9.2 \text{ Hz}, 2xCH^{Atf}-2,6)$, 126.37 $(2xCH^{Carbarole}-2,7)$, 126.30 $(2xCH^{Carbarole}-3,6)$, 124.03 (2xC^{Carbazole}-4a,4b), 120.83 (2xCH^{Carbazole}-4,5), 120.49 $(2xCH^{Ae}-3,5)$, 118.91 (d, J = 298.7 Hz)116.91 (d, ${}^{2}J_{C-F} =$ ¹⁹F NMR 23.5 Hz, 2xCHArF-3.5), 109.89 (2xCHCarbasole-1,8). (376 MHz, CDCl₃) δ -56.07 (CF₃), -107.70 (C-F^{Ar}). MS (m/z): 501 (M⁺ + 1). IR v_{mar} (KBr) cm⁻¹: 3087, 3045 (-C-H Ar), 1678, 1595, (C=O); 1337, 1316, 1290 (-C-N-); 1187, 1157 (-CF3); 1102, 1083 (-C-F). Anal. calcd for C16H8BrF4N3O (414,16): C, 46.40; H, 1.95; N, 10.15; found: C, 46.47; H, 1.83; N, 10.21.

(4-(9H-Carbazol-9-yl)phenyl)(1-(quinolin-5-yl)-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanone 5c. was obtained as a yellow powder: yield, 63%; m.p., 202–204 °C; eluent for column chromatography, DCM; recrystallized from ethanol-DMF (9:1). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9.02 (dd, J = 4.1, 1.5 Hz, 1H), 8.51 (td, J = 8.8, 2.1 Hz, 2H), 8.39 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.86 (dd, J = 8.6, 7.4 Hz, 1H), 7.79 (td, J = 8.8, 2.1 Hz, 2H), 7.70 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.59 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.49 (dd, J = 8.6, 4.2 Hz, 1H), 7.39 (ddd, J = 8.3, 7.2, 1.2 Hz, 2H), 7.32–7.25 (m, 2H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 183.53 (CO), 151.98 (CH^{Quin}-2), 148.22 (C^{Quin}-8a), 145.52 (C^{Trianle}-4), 143.44 (C^{Ar}-4), 140.09 (2xC^{Carbazole}-8a,9a), 133.94 (C^{Ar}-1), 133.76 (4-(9H-Carbazol-9-yl)phenyl)(5-(trifluoromethyl)-1-(3-(trifluoromethyl)phenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanone 5d. was obtained as light-yellow crystals: yield, 64%; m.p., 162-163 °C; eluent for column chromatography, DCM/Hex (1:1); recrystallized from ethanol. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.52 (td, J = 8.8, 2.0 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.00-7.96 (m, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.86 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 7.85-7.82 (m, 3H), 7.60 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.50-7.46 (m, 2H), 7.39-7.35 (m, 2H). 13C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 183.44 (C=O), 146.09 (CTrianle-4), 143.45 (CAr-4), 140.08 (2xCCartaack-8a,9a), 135.85 (C^{ArCF-1}), 133.83 (C^{Ar-1}), 132.64 (d, J = 33.9 Hz, C^{ArCF-3}), 132.62 (2xCH^{Ar-2},6), 130.53 (CH^{ArCF-6}), 129.84 (q, ² $J_{C-F} = 41.6$ Hz, C^{Triazok-5}), 128.94 (CH^{ArCF-6}), 128.16 (q, J = 3.5 Hz, CH^{ArCF-4}), 126.39 (2xCH^{Carbazole}-2,7), 126.32 (2xCH^{Carbazole}-3,6), 124.05 $(2xC^{\text{Carbanole}}-4a,4b)$, 122.97 (q, J = 272.8 Hz, CF_3^{ACF}), 122.98 (q, J = 3.2 Hz, $CH^{\text{ACF}}-2$), 120.86 ($2xCH^{\text{Carbanole}}-4,5$), 120.50 (2xCH^{Ar}-3,5), 118.99 (q, J = 270.9 Hz, CF₃^{Tianle}), 109.89 (2xCH^{Carbanole}-1,8). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ -55.84, -62.89. MS (m/z): 551 (M⁺ + 1). IR v_{max} (KBr) cm-1: 3072, 3055, 3019 (-C-H Ar), 1668, 1609, 1570 (C= O); 1338, 1325, 1271 (-C-N-); 1174, 1159, 1120 (-CF₃). Anal. calcd for C29H16F6N4O (550,4644): C, 63.28; H, 2.93; N, 10.18; found: C, 63.37; H, 2.84; N, 10.05.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.4c01077.

1H NMR spectrum of compound 3a in DMSO-d₆ (Figure S1); ¹³C NMR spectrum of compound 3a in DMSO-d₆ (Figure S2); ¹H NMR spectrum of compound 3b in DMSO-d6 (Figure S3); 13C NMR spectrum of compound 3b in DMSO-d₆ (Figure S4); ¹H NMR spectrum of compound 3c in DMSO-d₆ (Figure S5); ¹³C NMR spectrum of compound 3c in DMSO-d₆ (Figure S6); ¹H NMR spectrum of compound 3d in DMSO-d₆ (Figure S7); ¹³C NMR spectrum of compound 3d in DMSO-d₆ (Figure S8); ¹H NMR spectrum of compound 5a in CDCl3 (Figure S9); 13C NMR spectrum of compound 5a in CDCl₃ (Figure S10); ¹⁹F NMR spectrum of compound 5a in CDCl₃ (Figure S11); ¹H NMR spectrum of compound 5b in CDCl₃ (Figure S12); ¹³C NMR spectrum of compound 5b in CDCl3 (Figure S13); 19F NMR spectrum of compound 5b in CDCl3 (Figure S14); ¹H NMR spectrum of compound 5c in CDCl₃ (Figure S15); ¹³C NMR spectrum of compound 5c in CDCl₃ (Figure S16); ¹⁹F NMR spectrum of compound 5c in CDCl₃ (Figure S17); ¹H NMR spectrum of compound 5d in

CDCl₃ (Figure S18); ¹³C NMR spectrum of compound 5d in CDCl₃ (Figure S19); ¹⁹F NMR spectrum of compound 5d in CDCl₃ (Figure S20); visualization of electronic transitions for compounds 5a–5d, simulated with Gaussian'16 software (Figures S21–S24); photoluminescence decay curves of compounds 5a–5d in toluene solutions, degassed, and air-equilibrated (Figure S25); photoluminescence decay curves of compounds 5a–5d films before and after evacuation (Figure S26); crystal data and structure refinements of compound 5b (Table 1); characterization of electronic transitions for compounds 5a–5d (Tables S2–S5) (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Juozas Vidas Gražulevičius – Kaunas University of Technology, 51423 Kaunas, Lithuania; ¹ orcid.org/0000-0002-4408-9727; Email: juozas.grazulevicius@ktu.lt

Authors

Mariia Stanitska – Kaunas University of Technology, 51423 Kaunas, Lithuania; Ivan Franko National University of Lviv, Lviv 79005, Ukraine

Nazariy Pokhodyło – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv 79005, Ukraine

Roman Lytvyn – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv 79005, Ukraine

- Ervinas Urbonas Kaunas University of Technology, 51423 Kaunas, Lithuania
- Dmytro Volyniuk Kaunas University of Technology, 51423 Kaunas, Lithuania; ⁽³⁾ orcid.org/0000-0003-3526-2679
- Stepan Kutsiy National University "Lviv Polytechnic", Lviv 79000, Ukraine

Khrystyna Ivaniuk – National University "Lviv Polytechnic", Lviv 79000, Ukraine

- Vasyl Kinzhybalo Institute of Low Temperature and Structure Research, Wrocław 50-422, Poland
- Pavlo Stakhira National University "Lviv Polytechnic", Lviv 79000, Ukraine
- Rasa Keruckiene Kaunas University of Technology, 51423 Kaunas, Lithuania; O orcid.org/0000-0002-9809-5815

Mykola Obushak – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv 79005, Ukraine; O orcid.org/0000-0001-8146-9529

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acsomega.4c01077

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This project has received funding from the Research Council of Lithuania (LMTLT), agreement no. S-MIP-22-78. This work was partially supported by the Simons Foundation (Award Number: 1037973) and the Ministry of Education and Science of Ukraine.

ADDITIONAL NOTE

⁴Cambridge Crystallographic Data Centre Identification Number CCDC 2248124.

REFERENCES

 Parker, C. A.; Hatchard, C. G. Triplet-Singlet Emission in Fluid Solutions. Phosphorescence of Eosin. Trans. Faraday Soc. 1961, 57 (0), 1894–1904.

(2) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence. Nature 2012, 492 (7428), 234-238.

(3) Sarma, M.; Chen, I. M.; Chen, Y. S.; Wong, K. T. Exciplexes in OLEDs: Principles and Promises. *Mater. Sci. Eng.*, R 2022, 150, No. 100689, DOI: 10.1016/j.mser.2022.100689.

(4) Teng, J. M.; Wang, Y. F.; Chen, C. F. Recent Progress of Narrowband TADF Emitters and Their Applications in OLEDs. J. Mater. Chem. C 2020, 8 (33), 11340-11353.

(5) Li, W.; Zhao, J.; Li, L.; Du, X.; Fan, C.; Zheng, C.; Tao, S. Efficient Solution-Processed Blue and White OLEDs Based on a High-Triplet Bipolar Host and a Blue TADF Emitter. Org. Electron. 2018, 58, 276-282.

(6) Kotadiya, N. B.; Blom, P. W. M.; Wetzelaer, G. J. A. H. Efficient and Stable Single-Layer Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Nat. Photonics* 2019, 13 (11), 765-769.

(7) Ledwon, P. Recent Advances of Donor-Acceptor Type Carbazole-Based Molecules for Light Emitting Applications. Org. Electron. 2019, 75, No. 105422.

(8) D'Ischia, M.; Napolitano, A.; Pezzella, A. Pyrroles and Their Benzo Derivatives: Applications. Compr. Heterocycl. Chem. III 2008, 353–388, DOI: 10.1016/B978-008044992-0.00304-7.

(9) Miller, M. M.; DelMonte, A. J.Chapter 6.2 - Six-Membered Ring Systems: Diazines and Benzo Derivatives. In Progress in Heterocyclic Chemistry; Elsevier, 2011; Vol. 22, pp 371–402.

(10) Walker, I. C.; Palmer, M. H.; Ballard, C. C. The Electronic States of the Azines. VI. 1,3,5-Triazine, Studied by VUV Absorption, near-Threshold Electron Energy-Loss Spectroscopy and Ab Initio Multi-Reference Configuration Interaction Calculations. *Chem. Phys.* 1992, 167 (1-2), 61-75.

(11) Dias, F. B.; Bourdakos, K. N.; Jankus, V.; Moss, K. C.; Kamtekar, K. T.; Bhalla, V.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P.; Dias, F. B. Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters. Adv. Mater. 2013, 25 (27), 3707–3714, DOI: 10.1002/ ADMA.201300753.

(12) Jayakumar, J.; Wu, T. L.; Huang, M. J.; Huang, P. Y.; Chou, T. Y.; Lin, H. W.; Cheng, C. H. Pyridine-Carbonitrile-Carbazole-Based Delayed Fluorescence Materials with Highly Congested Structures and Excellent OLED Performance. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11 (23), 21042-21048.

(13) Jayakumar, J.; Wu, T. L.; Huang, M. J.; Huang, P. Y.; Chou, T. Y.; Lin, H. W.; Cheng, C. H. Pyridine-Carbonitrile-Carbazole-Based Delayed Fluorescence Materials with Highly Congested Structures and Excellent OLED Performance. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11 (23), 21042–21048.

(14) Pan, K. C.; Li, S. W.; Ho, Y. Y.; Shiu, Y. J.; Tsai, W. L.; Jiao, M.; Lee, W. K.; Wu, C. C.; Chung, C. L.; Chatterjee, T.; Li, Y. S.; Wong, K. T.; Hu, H. C.; Chen, C. C.; Lee, M. T. Efficient and Tunable Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Having Orientation-Adjustable CN-Substituted Pyridine and Pyrimidine Acceptor Units. Adv. Funct. Mater. 2016, 26 (42), 7560-7571.

(15) Qin, T.; Wu, F.; Ma, D.; Mu, Y.; Chen, X.; Yang, Z.; Zhu, L.; Zhang, Y.; Zhao, J.; Chi, Z. Asymmetric Sulfonyldibenzene-Based Hole-Transporting Materials for Efficient Perovskite Solar Cells: Inspiration from Organic Thermally-Activated Delayed Fluorescence Molecules. ACS Mater. Lett. 2020, 2 (9), 1093–1100.

(16) Liu, M.; Komatsu, R.; Cai, X.; Hotta, K.; Sato, S.; Liu, K.; Chen, D.; Kato, Y.; Sasabe, H.; Ohisa, S.; Suzuri, Y.; Yokoyama, D.; Su, S. J.; Kido, J. Horizontally Orientated Sticklike Emitters: Enhancement of Intrinsic Out-Coupling Factor and Electroluminescence Performance. Chem. Mater. 2017, 29 (20), 8630–8636.

(17) Zeng, X.; Huang, Y. H.; Gong, S.; Li, P.; Lee, W. K.; Xiao, X.; Zhang, Y.; Zhong, C.; Wu, C. C.; Yang, C. An Unsymmetrical

https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01077 ACS Omega 2024, 9, 14613-14626

Article

234

Article

Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter Enables Orange-Red Electroluminescence with 31.7% External Quantum Efficiency. *Mater. Horiz.* 2021, 8 (8), 2286–2292.

(18) Matin, M. M.; Matin, P.; Rahman, M. R.; Ben Hadda, T.; Almalki, F. A.; Mahmud, S.; Ghoneim, M. M.; Alruwaily, M.; Alshehri, S. Triazoles and Their Derivatives: Chemistry, Synthesis, and Therapeutic Applications. Front. Mol. Biosci. 2022, 9, No. 864286.

(19) Fusco, S.; Parisi, E.; Volino, S.; Manfredi, C.; Centore, R. Redox and Emission Properties of Triazolo-Triazole Derivatives and Copper(II) Complexes. J. Solution Chem. 2020, 49 (4), 504-521.

(20) Kim, H.; Lee, Y.; Lee, H.; Hong, J. I.; Lee, D. Click-To-Twist Strategy to Build Blue-to-Green Emitters: Bulky Triazoles for Electronically Tunable and Thermally Activated Delayed Fluorescence. ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13 (10), 12286–12295.

(21) Lee, J.; Shizu, K.; Tanaka, H.; Nomura, H.; Yasuda, T.; Adachi, C. Oxadiazole- and Triazole-Based Highly-Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Organic Light-Emitting Diodes. J. Mater. Chem. C 2013, 1 (30), 4599-4604.

(22) Lee, G. H.; Choi, D. H.; Kim, Y. S. Molecular Design of Triazole Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Hosts for Blue Electrophosphorescence. J. Nanosci. Nanotechnol. 2019, 19 (10), 6791-6795.

(23) Abdurahman, A.; Obolda, A.; Peng, Q.; Li, F. Efficient Deep Blue Fluorescent OLEDs with Ultra-Low Efficiency Roll-off Based on 4H-1,2,4-Triazole Cored D-A and D-A-D Type Emitters. *Dyes Pigm.* 2018, 153, 10-17.

(24) Zhuang, J.; Su, W.; Li, W.; Zhou, Y.; Shen, Q.; Zhou, M. Configuration Effect of Novel Bipolar Triazole/Carbazole-Based Host Materials on the Performance of Phosphorescent OLED Devices. Org. Electron. 2012, 13 (10), 2210–2219.

(25) Hung, Y. H.; Chiu, T. L. Using Carbazole-Triazole Derives Host in Blue Phosphorescent OLEDs. In 2015 22nd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD); IEEE, 2015; pp 85–88 DOI: 10.1109/AM-FPD.2015.7173203.

(26) Ichikawa, M.; Mochizuki, S.; Jeon, H. G.; Hayashi, S.; Yokoyama, N.; Taniguchi, Y. Bipyridyl-Substituted Benzo[1,2,3]-Triazoles as a Thermally Stable Electron Transporting Material for Organic Light-Emitting Devices. J. Mater. Chem. 2011, 21 (32), 11791-11799.

(27) Lee, J. H.; Chen, C. H.; Lin, B. Y.; Lan, Y. H.; Huang, Y. M.; Chen, N. J.; Huang, J. J.; Volyniuk, D.; Keruckiene, R.; Grazulevicius, J. V.; Wu, Y. R.; Leung, M. K.; Chiu, T. L. Bistriazoles with a Biphenyl Core Derivative as an Electron-Favorable Bipolar Host of Efficient Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12 (44), 49895–49904.

(28) Xu, H.; Zhao, Y.; Zhang, J.; Zhang, D.; Miao, Y.; Shinar, J.; Shinar, R.; Wang, H.; Xu, B. Low Efficiency Roll-off Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices Using Thermally Activated Delayed Pluorescence Hosts Materials Based 1, 2, 4-Triazole Acceptor. Org. Electron. 2019, 74, 13-22.

(29) Stanitska, M.; Mahmoudi, M.; Pokhodylo, N.; Lytvyn, R.; Volyniuk, D.; Tomkeviciene, A.; Keruckiene, R.; Obushak, M.; Grazulevicius, J. V. Exciplex-Forming Systems of Physically Mixed and Covalently Bonded Benzoyl-1 H-1,2,3-Triazole and Carbazole Moieties for Solution-Processed White OLEDs. J. Org. Chem. 2022, 87 (6), 4040-4050.

(30) Wiberg, K. B.; Bailey, W. F.; Lambert, K. M. Unrecognized Intramolecular and Intermolecular Attractive Interactions between Fluorine-Containing Motifs and Ether, Carbonyl, and Amino Moieties. J. Org. Chem. 2019, 84 (9), 5783-5789.

(31) Zhao, H.; Wang, Z.; Cai, X.; Liu, K.; He, Z.; Liu, X.; Cao, Y.; Su, S. J. Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials with Reduced Efficiency Roll-off and Low on-Set Voltages. *Mater. Chem. Front.* 2017, 1 (10), 2039–2046.

(32) Xu, B.; Mu, Y.; Mao, Z.; Xie, Z.; Wu, H.; Zhang, Y.; Jin, C.; Chi, Z.; Liu, S.; Xu, J.; Wu, Y. C.; Lu, P. Y.; Lien, A.; Bryce, M. R. Achieving Remarkable Mechanochromism and White-Light Emission with Thermally Activated Delayed Fluorescence through the Molecular Heredity Principle. Chem. Sci. 2016, 7 (3), 2201–2206. (33) Lee, Y. H.; Lee, W.; Lee, T.; Jung, J.; Yoo, S.; Lee, M. H. Achieving over 36% EQE in Blue OLEDs Using Rigid TADF Emitters Based on Spiro-Donor and Spiro-B-Heterotriangulene Acceptors. *Chem. Eng. J.* 2023, 452, No. 139387.

(34) Lee, D. R.; Choi, J. M.; Lee, C. W.; Lee, J. Y. Ideal Molecular Design of Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitter for High Efficiency, Small Singlet-Triplet Energy Splitting, Low Efficiency Roll-off, and Long Lifetime. ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8 (35), 23190-23196.

(35) Matulaitis, T.; Imbrasas, P.; Kukhta, N. A.; Baronas, P.; Bučiūnas, T.; Banevičius, D.; Kazlauskas, K.; Gražulevičius, J. V.; Juršėnas, S. Impact of Donor Substitution Pattern on the TADF Properties in the Carbazolyl-Substituted Triazine Derivatives. J. Phys. Chem. C 2017, 121 (42), 23618-23625.

(36) Ward, J. S.; Danos, A.; Stachelek, P.; Fox, M. A.; Batsanov, A. S.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R. Exploiting Trifluoromethyl Substituents for Tuning Orbital Character of Singlet and Triplet States to Increase the Rate of Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Mater. Chem. Front.* 2020, 4 (12), 3602–3615.

(37) Grepioni, F. Themed Issue: Polymorphism and Crystal Forms. New J. Chem. 2008, 32 (10), 1657–1658.

(38) Stakhira, P.; Cherpak, V.; Volynyuk, D.; Ivastchyshyn, F.; Hotra, Z.; Tataryn, V.; Luka, G. Characteristics of Organic Light Emitting Diodes with Copper Iodide as Injection Layer. *Thin Solid Films* 2010, 518 (23), 7016-7018.

(39) Kotadiya, N. B.; Lu, H.; Mondal, A.; Ie, Y.; Andrienko, D.; Blom, P. W. M.; Wetzelaer, G. J. A. H. Universal Strategy for Ohmic Hole Injection into Organic Semiconductors with High Ionization Energies. Nat. Mater. 2018, 17 (4), 329-334.

(40) Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lüssem, B.; Leo, K. White Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescent Tube Efficiency. *Nature* 2009, 459 (7244), 234-238.

(41) Miao, Y.; Wang, K.; Zhao, B.; Gao, L.; Wang, Y.; Wang, H.; Xu, B.; Zhu, F. Manipulation and Exploitation of Singlet and Triplet Excitons for Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes with Superior Efficiency/CRI/Color Stability. J. Mater. Chem. C 2017, 5 (47), 12474-12482.

2. Danyliv, I., Ivaniuk, K., Danyliv, Y., Helzhynskyy, I., Andruleviciene, V., Volyniuk, D., Stakhira, P., Baryshnikov, G., & Grazulevicius, J. V. (2023). Derivatives of 2-pyridone exhibiting hot-exciton TADF for sky-blue and white OLEDs. ACS Applied Electronic Materials, 5(8), 4174–4186. <u>https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00443</u> (**Scopus, Q1**). (результати представлені в розділі 3)

ACS APPLIED ELECTRONIC MATERIALS

pubs.acs.org/acsaeln

≥©€

Derivatives of 2-Pyridone Exhibiting Hot-Exciton TADF for Sky-Blue and White OLEDs

Iryna Danyliv, Khrystyna Ivaniuk, Yan Danyliv, Igor Helzhynskyy, Viktorija Andruleviciene, Dmytro Volyniuk, Pavlo Stakhira, Glib V. Baryshnikov,* and Juozas V. Grazulevicius*

	ppi. Electron. Mater. 2023, 5, 41	/4-4180	Read Online	
ACCESS	III Metrics & More		Article Recommendations	Supporting Information

ABSTRACT: Development of emissive materials for utilization in organic lightemitting diodes (OLEDs) remains a highly relevant research field. One of the most important aspects in the development of efficient emitters for OLEDs is the efficiency of triplet-to-singlet exciton conversion. There are many concepts proposed for the transformation of triplet excitons to singlet excitons, among which thermally activated delayed fluorescence (TADF) is the most efficient and widespread. One of the variations of the TADF concept is the hot exciton approach according to which the process of exciton relaxation into the lowest energy electronic state (internal conversion as usual) is slower than intersystem crossing between high-lying singlets and triplets. In this paper, we present the donor—acceptor materials based on 2pyridone acceptor coupled to the different donor moieties through the phenyl linker demonstrating good performance as components of sky-blue, green-yellow, and white OLEDs. Despite relatively low photoluminescence quantum yields, the compound



containing 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine donor demonstrated very good efficiency in sky-blue OLED with the single emissive layer, which showed an external quantum efficiency (EQE) of 3.7%. It also forms a green-yellow-emitting exciplex with 4,4',4"tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine. The corresponding OLED showed an EQE of 6.9%. The white OLED combining both exciplex and single emitter layers demonstrated an EQE of 9.8% together with excellent current and power efficiencies of 16.1 cd A⁻¹ and 6.9 lm W⁻¹, respectively. Quantum-chemical calculations together with the analysis of photoluminescence decay curves confirm the ability of all of the studied compounds to exhibit TADF through the hot exciton pathway, but the limiting factor reducing the efficiency of OLEDs is the low photoluminescence quantum yields caused mainly by nonradiative intersystem crossing dominating over the radiative fluorescence pathway.

KEYWORDS: pyridone, hot exciton, delayed fluorescence, exciplex, OLED

1. INTRODUCTION

 ACS Publications

Rapid development of science and technology requires development of new organic materials and devices based on them as components of solid-state lighting and display technologies, medicine, biotechnology, etc. Considerable research interest in the development of new organic semiconductors for organic light-emitting devices (OLEDs) is related to the applications of these devices as components of flat panel displays, mobile electronics, smartphones, and lighting devices.^{1–3} Despite the continuous efforts in the development of improved materials and devices, there is still room for their perfection.

A convenient way to improve device efficiency is the utilization of emitters exhibiting delayed fluorescence (DF). DF can be realized by the utilization of triplet excitons through the upconversion of nonradiative triplet states into radiative singlet states⁴ in two ways. Two excited triplet states (T_1) during the upconversion process can produce one singlet (S_1) excited state. This process is named triplet—triplet annihilation (TTA). In another way, the temperature-assisted reverse intersystem crossing (RISC) process results in 100% efficiency of triplet state harvesting.⁵ The process is known as thermally activated delayed fluorescence (TADF). The TADF mechanism appears by the conversion of harvested triplet excitons from the locally excited triplet state $T_{1(LE)}$ to the locally excited singlet state $S_{1(LE)}$ at the same spectral wavelength.⁶ Small singlet-triplet energy splitting ($\Delta E_{5.T}$), spatial separation of highest occupied molecular orbital (HOMO)/lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) with a small overlap, and efficient RISC process are the main requirements for the realization of the TADF mechanism.^{7,8} RISC can occur not only between T_1 and S_1 but also between higher triplet (T_{nr} $n \ge 2$) and singlet states (S_{mr} $m \ge 1$).⁹ Compounds allowing triplet harvesting via upper-level triplet-singlet RISC are used as emitters and hosts in the fabrication of

Received: April 4, 2023 Accepted: July 4, 2023 Published: July 21, 2023



https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00443 ACS Appl. Electron. Mater. 2023, 5, 4174–4186



Article

pubs.acs.org/acsaelm





Figure 1. (a) TGA of the derivatives of 2-pyridone and (b) DSC curves of PyPhCz.

efficient host-free OLEDs with an external quantum efficiency (EQE) higher than 5%, which is the theoretical limit of EQE for electroluminescent devices based on emitters exhibiting prompt fluorescence.^{10–13} Consequently, one of the ways of further enhancement of efficiency of the OLEDs is related to the development of novel compounds, including those exhibiting TADF, which occurs via upper-level triplet-singlet RISC.

Electron-donating nitrogen-containing aromatic heterocyclic compounds such as 9H-carbazole, 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine, 9H-phenothiazine, 9H-phenoxazine, etc. have been widely used in the synthesis of efficient TADF emitters.^{14–16} Their derivatives are characterized by high thermal and electrochemical stability, good hole-transporting properties, and high and stable triplet states.^{17–19} In turn, electronwithdrawing moieties, such as nitrile,^{20,21} triazine,^{22,23} pyrimidine,^{24,25} pyridine,²⁶ etc. were widely applied in the design of bipolar TADF emitters. For the achievement of TADF, careful selection of the combination of donor (D) and acceptor (A) moieties in the molecules is required. In this article, we report the synthesis and characterization of new D-A-type TADF emitters based on a small acceptor (pyridin-2(1H)-one) moiety combined with a series of common donor species (9H-carbazole, 9,9-dimethyl-10H-acridane, 9Hphenothiazine, and 9H-phenoxazine). The compound containing 9,9-dimethyl-10H-acridane moiety, which exhibited the highest photoluminescence quantum yield in the solid state, was tested in electroluminescent devices. The EQE values of 3.7, 6.9, and 9.8% were achieved for sky-blue OLED with the single emissive layer, for green-yellow OLED based on the emission of exciplex with 4,4',4"-tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]triphenylamine (MTDATA), and for white OLED based on the combination of both exciplex and single layer emissions, respectively. In addition, this compound demonstrated the effect of "hot" exciton TADF.⁹

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Molecular Design and Synthesis. It is well known that 2-hydroxypyridine is capable of exhibiting keto-enol

ACS Applied Electronic Materials

tautomerization under specific conditions.²⁷ Utilization of this property makes it possible to implement two consequent amination reactions, which are depicted in Scheme 1. 9H-Carbazole, 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine, 9H-phenothiazine, and 9H-phenoxazine were selected for the molecular design of the target compounds. The first step in the synthesis was Ullmann condensation, which afforded 2-pyridone substituted with a bromophenyl moiety. The following Ullmann condensation (in case of 9H-carbazole aromatic amine) or Buchwald-Hartwig cross-coupling reaction (in case of 9,9dimethyl-9,10-dihydroacridine, 9H-phenothiazine and 9Hphenoxazine aromatic amines) yielded the target compounds 1-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)pyridin-2(1H)-one (PyPhCz), 1-(4-(9,9-dimethylacridin-10(9H)-yl)phenyl)pyridin-2(1H)one (PyPhDMAC), 1-(4-(10H-phenothiazin-10-yl)phenyl)pyridin-2(1H)-one (PyPhPTZ), and 1-(4-(10H-phenoxazin-10-yl)phenyl)pyridin-2(1H)-one (PyPhPXZ). The chemical structures of the obtained derivatives were confirmed by ¹H and 13C NMR spectroscopy, mass spectrometry, and elemental analysis (Supporting Information).

2.2. Thermal Characterization. The thermal properties of the synthesized compounds were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). TGA and DSC curves are shown in Figures 1a,b and S1. The temperatures of the transitions are summarized in Table 1.

Table 1. Thermal Characteristics of the Derivatives of 2-Pyridone

compound 7	Ъ, °С	T ^b , ℃	T _α ^c , °C	T ^d _g , ℃
PyPhCz	320	185	170	-
PyPhDMAC	295	247	167	-
PyPhPTZ	318	206	-	66
PyPhPXZ	307	175	-	66
"Determined by TGA:	determined	by DSC from	m. ^b First	heating scan

"Cooling. ^dSecond heating scan.

All derivatives exhibited a relatively high temperature of 5% weight loss ($T_{\rm ID}$) ranging from 295 to 320 °C. The single-stage TGA curves reflecting full weight loss show that most of the compounds are subjected to sublimation during TGA measurements. The 2-pyridone derivatives were obtained as crystalline substances after synthesis and purification. Therefore, the endothermic melting peaks were observed for all of the derivatives in the first DSC heating scans (Figures 1b and S1). In the following cooling scans, compounds PyPhCz and PyPhDMAC showed crystallization signals at 170 and 167 °C, respectively. The melting signals were observed in the subsequent heating scans at 185 and 247 °C (Figures 1b and S1, Table 1). Meanwhile, compounds PyPhPTZ and PyPhPXZ were found to be able to form molecular glasses with glasstransition temperatures ($T_{\rm g}$) of >66 °C (Figure S1 and Table 1).

2.3. Photophysical Properties. Before the investigation of the photophysical properties of the target compounds, UV-vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of the tetrahydrofuran (THF) solution of acceptor 1-(4bromophenyl)pyridin-2(1H)-one (BrPh2PY) were recorded (Figure 2a). In addition, PL and phosphorescence (phosphorus) spectra of the THF solution of BrPh2PY were recorded at 77 K (Figure 2b). The low-energy absorption band of the dilute THF solution of BrPh2PY peaked at 312 and 322 nm. The PL spectrum of BrPh2PY has a maximum at 379 nm. The relatively high lowest singlet ($S_1 = 3.74$ eV) and triplet ($T_1 = 3.31$ eV) Article

energy levels were obtained for the selected acceptor (BrPh2PY). Typically, electron-accepting and electron-donating moieties with high triplet levels are utilized in the design of efficient TADF emitters.²⁸ Analysis of the photophysical properties of BrPh2PY shows that it has great potential to be used in the design of TADF emitters with different emission colors, including deep-blue color.

UV-vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of the solutions of the derivatives of 2-pyridone in the solvents of the different polarities and of the solid films are shown in Figure 2c,d. The wavelengths of low-energy absorption and PL maxima are collected in Table 2. The low-energy absorption bands of the dilute solutions were observed in the region of 287-340 nm. Taking into account the absorption spectrum of BrPh2PY, it can be presumed that the low-energy absorption bands of the studied derivatives of 2-pyridone (PyPhs) result from their donor-acceptor structure. At wavelengths longer than 350 nm, absorption spectra of PyPhs are characterized by shoulders with long tails reaching 400 nm. These tails are caused by the intramolecular charge-transfer (CT) states formed by the donor-acceptor interactions in the ground state. The lowenergy absorption bands of the solid films were found to be slightly bathochromically shifted (304-380 nm) in comparison with those of the corresponding solutions of the derivatives. The shifts are probably caused by the intermolecular interactions in the solid state.

The solutions in toluene and thin films of 2-pyridone derivatives demonstrated PL in the violet-blue range of the visible spectrum with emission intensity maxima in the regions of 399-472 and 411-480 nm, respectively. The bathochromic shifts of emission bands were observed for the THF solutions relative to those of the toluene solutions of the derivatives, with the wavelength maximum emission intensities varying from 407 to 550 nm (Table 2). PL and phosphorescence spectra were recorded at 77 K (Figure 2d). The lowest singlet (S1) and triplet (T_1) energy levels and ΔE_{ST} values were determined from the high-energy onsets of the corresponding spectra (Table 2). Large ΔE_{sT} values for PyPhs (>0.39 eV) do not support the possibility of the reverse intersystem crossing between the lowest triplet and singlet states. The photoluminescence efficiencies were found to be rather low for both, toluene solutions and solid films. The highest photoluminescence quantum yields (PLQY) were observed for the solid sample of PyPhDMAC and for a toluene solution of PyPhPXZ. Taking into account these observations, we decided to focus on compound PyPhDMAC as an emissive component of OLEDs. Surprisingly, PyPhDMAC-based OLED demonstrated a quite high EQE of 3.7% (more details are given in the next section), which is close to the theoretical limit of 5% for fluorescent OLEDs. We assume that compound PyPhDMAC might exhibit TADF. As follows from our quantum-chemical calculations, PyPhDMAC sustains a three-state model (Tables 3 and 4) typical for emitters demonstrating TADF of type I through the spin-vibronic coupling mechanism (following nomenclature by Monkman and coauthors).29 One should note that the S1 state of PyPhDMAC can be assigned to the charge-transfer (¹CT) state (HOMO is localized on the donor part, while LUMO is on the acceptor part, Figure S2), while the T_1 state is localized on the acceptor part only (i.e., is the ³LE state). Thus, spin-orbit coupling matrix element (SOCME) between these states is considerable (0.64 cm⁻¹, Table 4) in line with earlier reported conclusions by Brédas et al.³⁰ and is also consistent with the classical El-Sayed rule for ISC rates. The electronic config-



Figure 2. Absorption and PL spectra (a) as well as PL and Phos. spectra (b) of the dilute THF solution of BrPh2PY recorded at 77 K. Absorption (dashed lines) and PL (solid lines) spectra (c) of the toluene (Tol) and THF solutions as well as of solid films (Film) of the derivatives of 2-pyridone and PL and Phos. spectra (d) of their dilute THF solutions recorded at 77 K.

Table 2	Photo	physical	Charac	teristics	of	the (Compoun	ds
1 apre 2		Duysicar	Citatay	UCLISUIUS			Compound	u.s

compound	$\lambda_{abs}^{a,b,c}$, nm	$\lambda_{n}^{a,b,c}$, nm	Φ _{rt.} "	Φ _{PL} ^b	Φ_{PL}^{c}	$S_{\rm b}~{ m eV}$	$T_{1r} \mathrm{eV}$	ΔE_{ST} , eV
PyPhCz	340/340/380	399/407/411	0.04	0.02	0.02	3.77	3.12	0.65
PyPhDMAC	290/287/304	429/482/441	0.05	0.045	0.04	3.63	3.24	0.39
28PyPhPTZ	322/319/336	468/550/480	0.01	0.01	< 0.01	3.19	2.67	0.52
PyPhPXZ	324/322/333	472/545/480	0.07	0.03	< 0.01	3.38	2.82	0.56
"Toluene solution. ¹	THF solution. Soli	d state. λ_{abs} is the w	avelength of	f absorption m	$haximum; \lambda_{pL}$	is the wavele	ngth of phot	oluminescence
maximum, 🗢 is pilo	columnescence quan	tum yielu. The conce	nuation of a	solutions was i	10 141			

uration of the T2 state is the same as for the S1 state (i.e., T2 is the ³CT state), and thus it is quasi-degenerated with ¹CT. Therefore, the mechanism of TADF exhibited by PyPhDMAC can be considered since ³LE is coupled with ³CT by vibronic coupling and 3CT-to-1CT rISC is thus possible (SOCME is small, 0.04 cm⁻¹, but nonzero). However, based on the T_1 state geometry of PyPhDMAC, our calculations predict very large S_1 - T_1 (1.12 eV) and T_2 - T_1 (1.11 eV) gaps that unbales efficient reverse internal conversion between ³LE and ³CT states. Thus, vibronically assisted TADF is not the case for PyPhDMAC. Another idea of how TADF can be realized in PyPhDMAC is the hot exciton concept.9 Accounting for the fact that S1 and T2 states are quasi-degenerated and both correspond to HOMO-LUMO electronic configuration, the corresponding ³CT (T₂) and ¹CT (S₁) excitons can be populated initially through electron-hole recombination (OLED is fabricated following the

closest energy matching between injected electrons and holes vs LUMO and HOMO energy levels, respectively). Taking into account the very large T_2 - T_1 separation, the internal conversion from T_2 to T_1 should be slower than T_2-S_1 reverse ISC (S_1-T_2 gap is only 0.01 eV, SOCME is small but nonzero, 0.04 cm⁻¹), which converts T2 excitons to emissive S1 excitons. Thus, the TADF channel for T2 "hot" excitons should dominate over nonradiative quenching of T2 excitons, which results in the OLED heterostructure demonstrating an external quantum efficiency of around 3.7%. For compound PyPhCz, four triplet states are lower in energy than the S1 state, which makes a triplet yield high and thus quenches the S1 state fluorescence. The rISC channel for compound PyPhCz is also possibly accounting for the close-lying T_4 and S_1 states of the same HOMO-LUMO configuration coupled by SOC with $(S_1 | \hat{H}_{so} | T_n) = 0.20 \text{ cm}^{-1}$ (at T_1 geometry). Also the T_5-S_2 channel is a possible way to get

ACS Applied Ele	ACS Applied Electronic Materials			pubs.acs.org/acsaelm				
Table 3. Excited State Energies for the Derivatives of 2-Pyridone ^{aa}								
compound	$E(S_1)$ vert	$E(S_1)^{S_1}$	$E(T_{s})^{51}$	$E(T_1)$ vert	$E(S_1)^{T1}$	$E(T_n)^{T1}$		
PyPhCz	3.77 (0.36) [3.65]	3.28 (0.38) [3.11]	2.30 (n = 1) 3.00 (n = 2) 3.24 (n = 3)	2.73	3.67	2.59 (n = 1) 2.73 (n = 2) 3.07 (n = 3) 3.43 (n = 4)		
PyPhDMAC	3.36 (10-4)	2.92 (10 ⁻³) [2.89]	2.30 (n = 1) 2.91 (n = 2)	2.73	3.11	1.99 (n = 1) 3.10 (n = 2)		
PyPhPTZ	3.41 (5×10 ⁻⁴)	2.654 (4 × 10 ⁻⁴) [2.65]	2.29 (n = 1) 2.41 (n = 2) 2.648 (n = 3)	2.73	2.58	1.94 (n = 1) 2.73 (n = 2) 2.98 (n = 3)		
PyPhPXZ	3.09 (2 × 10 ⁻⁴)	2.579 (4 × 10 ⁻⁴) [2.63]	2.30 (n = 1) 2.54 (n = 2) 2.577 (n = 3)	2.73	2.84	1.99 (n = 1) 2.77 (n = 2) 2.82 (n = 3)		

"Calculated by the TDDFT/LC-wPBE/6-31G(d) method ($\omega = 0.14$; PCM model was used for accounting of toluene solvent effect). Experimental references are presented in parentheses.

Table 4. Orbital Nature of Low-Lying Excited States for the Derivatives of 2-Pyridone Together with the Values of Spin-Orbit Coupling Matrix Elements (SOCMEs) $\langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_n \rangle$ Calculated at S_1 and T_1 State Geometries

compound	$\langle S_1 \hat{\mathbf{H}}_{so} T_n \rangle^{s_1}$, cm ⁻¹	$\langle S_1 \hat{\mathbf{H}}_{SO} T_n \rangle^{T1}$, cm ⁻¹	assignment ⁵¹	assignment ^{T1}
PyPhCz	0.30 (n = 1)	0.04(n = 1)	$S_1: H \rightarrow L (96\%)$	$S_1: H \rightarrow L$ (89%)
	0.75(n = 2)	0.53 (n = 2)	$T_1: H-2 \rightarrow L$ (78%)	$T_1: H \rightarrow L+1$ (73%)
	0.30 (n = 3)	0.08 (n = 3)	$T_2: H \rightarrow L$ (61%)	$T_2: H-2 \rightarrow L (72\%)$
		0.20 (n = 4)	T ₃ : H-1 → L (88%)	$T_3: H-1 \rightarrow L+1$ (72%)
				$T_4: H \rightarrow L$ (65%)
PyPhDMAC	0.93 (n = 1)	0.64(n = 1)	$S_1: H \rightarrow L (97\%)$	$S_1: H \rightarrow L (97\%)$
	0.10 (n = 2)	0.04(n = 2)	$T_1: H-1 \rightarrow L (86\%)$	$T_1: H-1 \rightarrow L (90\%)$
			$T_2: H \rightarrow L$ (97%)	$T_2: H \rightarrow L (96\%)$
PyPhPTZ	0.69(n = 1)	3.21(n = 1)	$S_1: H \rightarrow L (98\%)$	$S_1: H \rightarrow L+1$ (93%)
	1.22(n = 2)	1.75(n = 2)	$T_1: H-1 \rightarrow L (75\%)$	$S_2: H \rightarrow L (70\%)$
	0.10 (n = 3)	2.96(n = 3)	$T_{2}: H \rightarrow L+1$ (69%)	$T_1: H \rightarrow L+1$ (88%)
			$T_3: H \rightarrow L (95\%)$	$T_2: H-1 \rightarrow L$ (62%)
				$T_3: H \rightarrow L$ (68%)
PyPhPXZ	0.75(n = 1)	0.58 (n = 1)	$S_1: H \rightarrow L (98\%)$	$S_1: H \rightarrow L (97\%)$
	1.35 (n = 2)	1.39(n = 2)	$T_1: H-1 \rightarrow L (85\%)$	$T_1: H-1 \rightarrow L (90\%)$
	0.13 (n = 3)	0.09 (n = 3)	$T_{2}: H \rightarrow L+3$ (49%)	$T_2: H \rightarrow L+3 (58\%)$
			$T_3: H \rightarrow L (94\%)$	$T_3: H \rightarrow L (96\%)$





rISC in PyPhCz. The gap is less than 0.1 eV, and the SOCME is 0.23 cm⁻¹.

Similarly, compound PyPhPTZ can show TADF through the rISC between hot excitons, mainly within the T_2 - S_1 and T_3 - S_2 pairs. It is important to note that the T_2-S_1 rISC channel is

thermodynamically allowed (T_2 is higher in energy than S_1 by 0.15 eV; thus, it does not require thermal activation). At the same time, the gaps T_2-T_1 and T_3-T_1 are relatively large (0.79 and 1.04 eV, respectively), preventing internal conversion within these pairs. For the related compound PyPhPXZ, the hot

239

pubs.acs.org/acsaelm

Article

Table 5. Fi	tting Results	s for PL D	ecay Curves	of the	Toluene	Solutions	and (Thin Sol	id Films	of the	2-Pyridone	Derivatives	at
Room Ten	perature												

		toluene		films							
compound	τ_1 , ns/Rel ₁ , % ^a	τ_2 , ns/Rel ₂ , % ^a	χ²	r_l , ns/Rel ₁ , % ^a	τ ₂ , ns/Rel ₂ , %"	χ ²					
PyPhCz	0.42/94.76	6.75/5.24	1.279	0.55/97.15	7.57/2.85	1.293					
PyPhDMAC	1.03/89.43	6.56/10.57	1.286	1.05/57.61	6.35/42.39	1.125					
PyPhPTZ	0.35/42.50	2.65/57.50	1.151	0.57/95.71	6.54/4.29	1.278					
PyPhPXZ	1.37/42.37	3.16/57.63	1.085	0.58/90.90	7.95/9.10	1.240					
"Rel ₁ and Rel ₂ (in %) are contribution ratios of lifetimes τ_1 and τ_2 , respectively											

exciton rISC mechanism is similar to that of PyPhDMAC, but an additional T2 state is very close energetically to S1 (0.07 eV lower) and T₃ (0.05 eV lower) states. This makes possible equilibration and mixing between T2 and T3 states through vibronic coupling, thus facilitating the rISC process. Similarly to PyPhPTZ and PyPhDMAC, the T_1 state is very low-lying for PyPhPXZ. This allows us to predict slow T_2-T_1 and T_3-T_1 nonradiative deactivations. Summarizing, all of the studied compounds may be able to exhibit TADF through the rISC involving hot excitons, but deactivation of the S1 state through the ISC still dominates over the radiative decay of the S1 state. This results in low quantum yields of photoluminescence (PLQYs of the solid samples of PyPhPXZ and PyPhPTZ are less than 1%, PLQY of the layer of PyPhCz is just 2% and that of the layer PyPhDMAC is 4%). This, to a great extent, limits the applicability of the synthesized compounds for the preparation of active layers of OLEDs. Modification of the linking group and chemical tuning of donor moieties can be considered as potential ways to enhance radiative rate constants.

Both the solutions and the solid samples of the compounds demonstrate similar trends of PL decay (Figure 3). The common trend for all of the cases is the presence of a very fast decay component in the range of 0.35-1.37 ns (Table 5). Accounting for the very weak fluorescence quantum yield observed for all of the compounds, this fast component can be assigned to nonradiative quenching of the S1 state most likely through the ISC channel. Indeed, for the S-containing compound PyPhPTZ sustaining internal heavy atom effect on the ISC process, fast decay component (τ_1) is the fastest one in the whole series (just 0.34 ns for the solution in toluene). The second slower component of PL decay can be assigned to combined deactivation channels including ISC between S1 and particular low-lying Tn states, prompt fluorescence, and TADF via a hot exciton channel. For example, one can assume that for PyPhPXZ, the toluene solution of which demonstrates the highest PLQY, τ_2 corresponds to a large amount of prompt fluorescence combined with $S_1 - T_2$ and $S_1 - T_1$ ISC, but in the case of PyPhPTZ, τ_2 lifetime corresponds mainly to S_1-T_2 and $S_1 - T_1$ ISC accounting for negligible PLQY (Table 2).

For the solid films, both τ_1 and τ_2 are generally lower than for toluene and the contribution of τ_1 significantly dominates over τ_2 (Table 5). Only for **PyPhDMAC**, the contribution of τ_2 is equivalent to that of τ_1 . This observation we interpret in terms of hot exciton TADF combined with prompt fluorescence in line with conclusions by Kuehne³¹ and Ma^{9,10} that upper-level rISC in hot exciton TADF materials is fast and practically indistinguishable from fluorescence. In summary, the results of photoluminescence decay measurements confirm the presence of hot exciton TADF of **PyPhDMAC** and explain the unusually high efficiency of the corresponding sky-blue OLED.

2.4. Electrochemical and Photoelectrical Properties. Cyclic voltammetry (CV) measurements were used to estimate the ionization potentials (IP_{CV}) and electron affinities (EA_{CV}) , which are the key parameters of the materials used for the fabrication of the OLEDs (Table 6). CV curves of the solutions

Table 6. Electrochemical	and	Photoelectrical	Characteristics
of 2-Pyridone Derivatives	s ^a		

compound	Ent vs Fc /Pc	Erod vs Fc /Fc	IP _{evo} eV	EA _{CV} , eV								
PyPhCz	0.88	-2.53	5.68	2.27								
PyPhDMAC	0.54	-2.52	5.34	2.28								
PyPhPTZ	0.32	-2.55	5.12	2.25								
PyPhPXZ	0.28	-2.56	5.08	2.24								
^a $E_{at vr Ec'/Ec}$, $E_{red vr Ec'/Ec}$ -onsets of oxidation and redaction potentials respectively; IP—ionization potential, $IP_{CV} = E_{ac}^{onset} +$												
4.8; EA-electron affinity, EA _{CV} = 4.8 - E _{red} onact .												

of the compounds in anhydrous dimethylformamide (DMF) are shown in Figure 4. The positive and negative voltages were applied for the investigation of the redox behavior of the synthesized compounds and the estimation of the electronic energy levels. Due to the observation of both reduction and oxidation processes from CV curves of tested compounds, CV measurements of the solutions of the compounds revealed bipolar behavior. PyPhDMAC, PyPhPTZ, and PyPhPXZ containing 9,9-dimethyl-10H-acridine, 9H-phenothiazine, and 9H-phenoxazine moieties, respectively, were characterized by the quasi-reversible oxidation process, while compound PyPhCz with 9H-carbazole fragment showed the irreversible oxidation waves during the first scan, probably due to the participation of unsubstituted C-3 and C-6 positions of 9Hcarbazole.32 The oxidation peaks of 2-pyridone derivatives were observed in the range of 0.28-0.88 V. Irreversible reduction processes with analogous shapes were observed for all of the studied compounds, due to the similar electron-deficient fragment. The reduction peaks were observed in the region of -2.52 to - 2.56 V. To estimate the IPcv and EAcv values, the onsets of oxidation and reduction potentials were used, respectively. The EA values were found to be quite similar for all of the investigated compounds (2.24-2.28 eV). The highest IP_{CV} value of 5.68 eV was observed for the compound PyPhCz containing the 9H-carbazole fragment. The lower IP_{CV} values (5.34, 5.12, and 5.08 eV) were obtained for other 2-pyridonebased derivatives. This observation can apparently be attributed to the stronger electron-donating effect of 9H-phenothiazine, 9H-phenoxazine, and 9,9-dimethyl-10H-acridane units.

2.5. Electroluminescent Properties. Taking into account the highest solid fluorescence quantum yield and TADF effect, we utilized compound PyPhDMAC for the fabrication of nondoped and exciplex emission-based OLEDs. The nondoped device A has the following structure:

241

Article



pubs.acs.org/acsaelm

Figure 4. CV curves of the 2-pyridone-based derivatives.

Table '	7	EL.	Charact	teristics	of	Devices	A-	С
1 abre	· •		Charac	UCLISTICS	U 1	Devices		-

device	V_{aw} V	brightness ^{max} , Cd m ⁻²	η_c^{max} , cd A^{-1}	η_p^{max} , Im W ⁻¹	EQE ^{max} , %	λ _{max} ^{III} , nm	CIE ₁₉₇₆ (u,v)
A	6	9900	6.1	2.3	3.7	482	(0.134, 0.391)
в	5.8	31 200	15.7	6.5	6.9	517	(0.121, 0.478)
С	5.7	35 370	16.1	6.9	9.8	425/480/519	(0.151, 0.441)
			-		-		

 V_{ouv} —tom-on voltage, η_c^{max} —maximum current efficiency, η_p^{max} —maximum power efficiency, EQE_{max} —maximum value of external quantum efficiency, λ_{max}^{EL} —EL maximum, CIE1₉₇₆ (u, v)—chromaticity coordinates.



Figure 5. Schematic energy diagram of device C (a) and chromaticity diagram of devices A-C (b).

ITO/CuI(8 nm)/TPD(40 nm)/PyPhDMAC(20 mn)

/TSPO1(4 nm)/TPBi(40 nm)/Ca(50 nm)/Al(200 nm)

Devices A–C were fabricated by step-by-step deposition of hole- and electron transport layers, organic emissive layers, and metal electrodes onto precleaned ITO-coated glass substrate under a vacuum of 10^{-5} Torr. CuI³³ and TPD³⁴ (*N*,*N'*-bis(3methylphenyl)-*N*,*N'*-diphenylbenzidine) were used as materials for hole-transporting layers. The TPBi³⁵ 2,2',2"-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) and TSPO1 (diphenyl-[4-(triphenylsilyl)phenyl]phosphine oxide)³⁶ were used as electron-transporting and hole-blocking layers, respectively. The hole transport layer (HTL) and the electron transport layer (ETL) were chosen to confine holes and electrons in the emitting layer that improves the performance of the device. The Ca layer topped with a 200 nm aluminum (Al) layer was used as the cathode.^{37,38} The active area of the obtained devices was 2*3 mm². The density–voltage and luminance–voltage dependences were recorded using a semiconductor parameter analyzer HP4145A. Electroluminescence (EL) spectra were recorded with an Ocean Optics USB2000 spectrometer.

As shown in Figure S4, the emission maxima wavelengths of device A were located in the range of 440–480 nm, which was close to the PL spectrum of the solid film of PyPhDMAC. This observation confirms exciton recombination in the emitting layer. The EL spectra were stable in the wide range of driving



Figure 6. Current density and brightness versus voltage characteristics and photo of devices A-C (a, c, and e, respectively) and current efficiencybrightness-external quantum efficiency (b, d, and f, respectively) and power efficiency-voltage (inside) curves.

voltages, confirming the good color stability of the device (Figure S5a). Device A was characterized by relatively lowefficiency roll-off and good stability of efficiency of the device in all of the range of current density and by a maximum EQE value of 3.7% (Table 7).

The exciplex emission-based OLED was prepared taking into account the results of the investigation of the photophysical properties of the **PyPhDMAC**. The 4,4',4"-tris[phenyl(*m*tolyl)amino]triphenylamine (*m*-MTDATA) was used as the donor counterpart for **PyPhDMAC** to induce exciplex emission. The energy difference of the HOMOs of *m*-MTDATA and **PyPhDMAC** is 0.24 eV, while that for the LUMO levels is 0.28 eV (Figure 5a). The structure of device B was as follows:

ITO/CuI(8)/m - MTDATA(30 nm)/PyPhDMAC(30 nm) /TSPO1(4 nm)/TPBi(40 nm)/Ca(50 nm)/Al(200 nm)

Figure S3b shows the relaxation dynamics of the exciplex emission of **PyPhDMAC** and *m*-MTDATA, which take longer times than the relaxation dynamics of fluorescence of solid films of **PyPhDMAC** or *m*-MTDATA. Because of the mismatch in the LUMO and HOMO energy levels, cross-coupling of the charge carriers occurred at the interface of the layers of *m*-MTDATA

242

and **PyPhDMAC** and as a result, intense broad exciplex emission was observed in the region of 500–750 nm (Figure S3a). The spectrum of the exciplex of the mixture of *m*-MTDATA and **PyPhDMAC** is broader and red-shifted in comparison to the spectra of the solid films of **PyPhDMAC** or *m*-MTDATA (Figure S3a).

In order to fabricate the efficient WOLED, the technique of combining basic colors was used. The three-color WOLED was realized by simultaneously combining the intrinsic emission and exciplex emissions of the same materials (Figure 5a) similarly to previously reported results.^{39,40} The principal scheme of the fabricated WOLED based on exciplex enhanced TADF looks as follows:

ITO/CuI(8 nm)/m - MTDATA(20 nm)

/PyPhDMAC(40 nm)/TSPO1(4 nm)/m -

MTDATA(40 nm)/TSPO1(4 nm)/TPBi(40 nm)

/Ca(50 nm)/Al(200 nm)(device C)

Since PyPhDMAC exhibited good performance in nondoped sky-blue OLEDs, it was anticipated that using PyPhDMAC as the blue-emitting compound, high-performance white OLED (WOLED) can be obtained. To accomplish this goal, the efficient yellow-green exciplex emission was introduced into the device to design full-color WOLED. Additionally, the thin layer of m-MTDATA was used to get blue emission. The layers of PyPhDMAC and m-MTDATA were separated by the layer of TSPO1 in the device to disturb the injection of carriers. The second TSPO1 interlayer with a thickness of 4 nm could block energy transfer between m-MTDATA and TPBi and modify the recombination zone. As a result, the designed structure of the device C allowed us to obtain exciton recombination zones from three emitters, i.e., deep-blue m-MTDATA, sky-blue PyPhD-MAC, and yellowish-green interface exciplex emitters. The resulting WOLED presented a combined emission from different excited states, i.e., blue emission from the layer of m-MTDATA thin layer, exciplex emission from the interface of the layer of m-MTDATA and PyPhDMAC and sky-blue exciton emission from PyPhDMAC (Figure 5b).

The lighting parameters are presented in Figures 6 and S6. Device B, based on exciplex emission of the interface of *m*-MTDATA and **PyPhDMAC** turned on at 5.8 V and showed high CE, PE, and EQE of 15.7 cd A⁻¹, 6.5 lm W⁻¹, and 6.9%, respectively (Table 7).

The graphs of the dependence of current efficiency and external quantum efficiency on brightness are shown in Figure 6. The external quantum efficiency was stable over the full scale of brightness and varied by 0.4% at luminance from 1000 to 10 000 Cd m⁻². For device B, the value of quantum efficiency dropped by 1.7%, and for device C, it was two times smaller at a brightness of 35 000 Cd m⁻² compared to those at 100 Cd m⁻². On the one hand, these values are high for device C, but if we talk about operating voltages (1-10 V) and operating brightness (100-1000 Cd m⁻²), the decrease in performance is also within 0.5-2%. On the other hand, in the present work, the performance parameters of devices at critical values of voltages and current densities were studied. In device C (Figures 6 and S8), the current density is very high at maximum brightness, which causes thermal degradation effects in the device. This is due to several reasons: the thickness of the device, energy barriers between the emissive and functional layers, and the presence of nonradiative transitions.

Article

The WOLED (device C) based on the combination of three deep-blue, sky-blue, and green-yellow emitters with CIE coordinates (u, v) of 0.151; 0.441 showed a turn-on voltage of 5.7 V, EQE exceeding 9.8%, and CE of more than 16 Cd A⁻¹.

3. CONCLUSIONS

The new series of donor-acceptor compounds based on 2pyridone were synthesized, and their properties were investigated experimentally and theoretically. It was determined that compounds containing 9H-carbazole or 9,9-dimethyl-9,10dihydroacridine moiety are crystalline materials while derivatives of 2-pyridone with 9H-phenothiazine or 9H-phenoxazine fragment are capable to form amorphous layers. The compounds exhibit emission in the violet and blue regions. The derivative of 2-pyridone and 9-dimethyl-9,10-dihydroacridine is characterized by "hot" exciton TADF. Based on the theoretical calculations, it is assumed that a very large gap between T_2 and T_1 results in a slow internal conversion from T_2 to T1. Therefore, the RISC process from T2 to S1 with a gap of only 0.01 eV is possible. Emissive TADF channel from T2 to S1 dominates over nonradiative quenching of "hot" excitons resulting in the external quantum efficiency of sky-blue OLED of 3.7%. The derivative containing a 9,9-dimethyl-9,10dihydroacridine moiety also demonstrates exciplex-forming properties. The film of the compound and 4,4',4"-tris[phenyl-(m-tolyl)amino]triphenylamine shows an exciplex emission at 520 nm. The studied 2-pyridone derivative was tested in exciplex-based OLEDs exhibiting green-yellow and white emissions. The best white emitting device showed maximum current efficiency of 16.1 cd A⁻¹, power efficiency of 16.9 lm W⁻¹, and external quantum efficiency of 9.8%.

4. EXPERIMENTAL SECTION

4.1. Instrumentation. ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were reordered on a Bruker DRX 400 P (400 MHz (¹H), 100 MHz (¹³C)) spectrometer at room temperature in a deuterated chloroform (CDCl₃) solution. The data are given as chemical shifts in δ (ppm), and tetramethylsilane (TMS) was used as an internal standard. Mass spectra were obtained by the electrospray ionization mass spectrometer, Elemental analysis was performed with EuroEA Elemental Analyzer.

UV/vis spectra were recorded in quartz cells on an AvaSpec-USB2 spectrophotometer for 10^{-5} M solutions of the compounds. Photoluminescence (PL) spectra of 10^{-5} M solutions of the compounds were performed on an Edinburgh Instruments' FLS980 fluorescence spectrometer. Thin solid films for recording UV/vis and PL spectra were prepared by spin-coating technique utilizing SPS-Europe Spin150 Spin processor using 2.5 mg/mL solutions of the compounds in THF on the precleaned quartz substrates. Photoluminescence quantum yields of the solutions and of the solid films were performed using the integrated sphere (Edinburgh Instruments) coupled to the FLS980 spectrometer, calibrated with two standards: quinine sulfate in 0.1 H₂SO₄ and rhodamine 6G in ethanol.⁴¹ Fluorescence decay curves of the samples were measured using a time-correlated single photon counting technique utilizing the PicoQuant PDL 820 ps diode laser as an excitation source (wavelength of 374 nm).

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were made on a TA Instruments "DSC Q100" calorimeter. The samples were heated at a scan rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a "Mettler TGA/SDTA851e/LF/1100" at a heating rate of 20 °C/min under a nitrogen atmosphere. Electrochemical measurements were done using μ Autolab Type III (EcoChemie, Netherlands) potentiostat, in a three electrode cell using platinum rod as the counter electrode, glassy carbon as the working electrode (diameter 2 mm), and Ag/AgNO₃ as the reference electrode with a scan rate of 2.5 mV/s with concentration of compounds 1.0×10^{-4} mol/dm³. The measurements were calibrated using internal standard ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺). Cyclic voltammetry (CV) experiments were conducted in the dry solvent solution containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) as the electrolyte at room temperature under a nitrogen atmosphere. Deaeration of the solution was achieved by a nitrogen bubbling for ca. 10 min before measurement.

One of the synthesized derivatives was studied in electroluminescence devices. Devices were fabricated by vacuum deposition of organic semiconductor layers and metal electrodes onto the precleaned indium tin oxide (ITO)-coated glass substrate under vacuum of 10⁻⁶ Torr. ITO was used as the anode, which has great electric conductivity and light transmittance. Ca and Al are used as cathode. The HOMO energy level of CuI matches the structure with the weak potential barrier at the interface, which is conducive to hole injection and reducing the turn-on voltage, respectively. A holeblocking layer (HBL) in the devices using TSPO1 is added between the emitting layer (m-MTDATA) and the electron-transporting layer, which blocks m-MTDATA and TPBi from forming exciplex at the interface. The density-voltage and luminance-voltage characteristics were measured by using a Keithley 6517 Binair instrument without passivation immediately after the preparation of the device. The brightness measurements were carried out by using a calibrated photodiode. The electroluminescence spectra were recorded with an Avaspec-2048L spectrometer. Device efficiencies were calculated from the luminance, current density, and EL spectrum.

4.2. Materials and Synthesis. The starting compounds, i.e., 2hydroxypyridine, 1-bromo-4-iodobenzene, 9,10-dihydroacridine, 1,10phenanthroline, palladium acetate ($Pd(CH_3COO)_2$), tritert-butylphosphine ($P(t-Bu)_3$), copper, copper(I) chloride (CuCl), cesium carbonate (Cs_2CO_3), potassium carbonate (K_2CO_3), and sodium chloride (NaCl), were purchased from Sigma-Aldrich and used as received.

4.2.1. 1-(4-Bromophenyl)pyridin-2(1H)-one (BrPh2PY). BrPh2PY was synthesized by Ullmann condensation.⁴² 1-Bromo-4-iodobenzene (7.45 g, 0.026 mol), 2-hydroxypyridine (2.5, 0.026 mol), copper (0.168 g, 2.6 mmol), copper(1) chloride (0.26 g, 2.6 mmol), potassium carbonate (7.26 g, 0.52 mol), and 1,10-phenanthroline (0.974 g, 3.4 mmol) were dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO) under argon atmosphere. The reaction mixture was heated at 140 °C for 24 h. After cooling, the reaction mixture was filtered through a 2 cm layer of Celite and washed with ethyl acetate. The solvent was removed under reduced pressure, and the product was recrystallized from isopropanol and vacuum-dried to afford light-brown crystals. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.38–7.30 (m, 1H), 7.22 (t, J = 8.9 Hz, 3H), 6.62 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 6.20 (t, J = 6.7 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ . 162.21, 140.18, 139.78, 138.55, 137.50, 132.57, 128.33, 121.95, 106.44. Mp 100 °C.

4.2.2. 1-(4-(9H-Carbazol-9-yl)phenyl)pyridin-2(1H)-one (PyPhCz). PyPhCz was prepared by Ullmann condensation. mixture of BrPh2PY (0.5 g, 2.00 mmol), 9H-carbazole (0.4 g, 2.39 mmol), Cu (0.01 g, 0.20 mmol), CuCl (0.02 g, 0.20 mmol), K2CO3 (0.55 g, 3.98 mmol), and 1,10-phenanthroline (0.07 g, 0.40 mmol) were dissolved in o-DCB (10 mL) under an argon atmosphere. The reaction mixture was heated at 170 °C for 24 h. After cooling down, the reaction mixture was filtrated through a 2 cm layer of Celite and washed with dichloromethane (DCM). The solvent was removed under reduced pressure, and the crude product was purified by flash column chromatography on silica gel using an eluent system EtOAc/HEX = 1.5/1, crystallized from isopropanol and vacuum-dried to afford yellow crystals (0.58 g, 87% yield). 1H NMR (400 MHz, CDCl3) δ 8.08 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.64 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.57 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.44-7.33 (m, 6H), 7.24 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 6.65 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.25 (t, J = 6.7 Hz, 1H). 13C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 162.40, 140.58, 140.08, 139.55, 137.82, 128.14, 127.67, 126.13, 123.59, 122.15, 120.36, 109.78, 106.32. Elemental analysis calcd for C23H16N2O (%): C 82.12, H 4.79, N 8.33, O 4.76; found (%): C 82.06, H 4.77, N 8.39. m/z: 336.13.

4.2.3. 1-(4-(9,9-Dimethylacridin-10(9H)-yl)phenyl)pyridin-2(1H)one (PyPhDMAC). PyPhDMAC was prepared by the Buchwald-

Article

Hartwig cross-coupling reaction.43 A mixture of appropriate BrPh2PY (0.5 g, 2.00 mmol), 9,9-dimethyl-10H-acridane (0.5 g, 2.39 mmol), and Cs2CO3 (1.30 g, 4.00 mmol) was dissolved under argon in dry toluene (10 mL) and was stirred for 10 min at room temperature. Then, Pd(CH3COO)2 (0.09 g, 0.40 mmol) and P(t-Bu)3 (0.04 g, 0.19 mmol) under argon were added. The reaction mixture was heated at 100 °C for 24 h. After cooling down, the reaction mixture was filtrated through a 2 cm layer of Celite and washed with DCM. After that, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography on silica gel using eluent system EtOAc/ HEX = 1.5/1, crystallized from isopropanol, and vacuum-dried to afford olive crystals (0.33 g, 45% yield). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.61 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.45–7.34 (m, 6H), 6.96–6.84 (m, 4H), 6.65 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 6.25 (dd, J = 11.0, 7.4 Hz, 3H), 1.62 (s, 6H). 13C NMR (100 MHz, CDCl3) & 162.29, 141.29, 140.60, 140.05, 137.79, 132.29, 130.14, 129.08, 126.45, 125.31, 122.18, 120.84, 114.17, 106.27, 35.99, 31.25. Elemental analysis calcd for C26H22N2O (%): C 82.51, H 5.86, N 7.40, O 4.23; found (%): C 82.46, H 5.91, N 7.45. m/2: 378.17.

4.2.4. 1-(4-(10H-Phenothiazin-10-yl)phenyl)pyridin-2(1H)-one (PyPhPTZ). PyPhPTZ was prepared by the same method as PyPhDMAC, starting from BrPh2PY (0.5 g, 2.00 mmol), phenothiazine (0.29 g, 2.44 mmol), Cs2CO3 (1.30 g, 4.00 mmol), Pd-(CH3COO)2 (0.09 g, 0.40 mmol), and P(t-Bu)3 (0.04 g, 0.19 mmol) in dry toluene (10 mL). The crude product was purified by flash column chromatography on silica gel using an eluent system EtOAc/HEX = 1.5/1, crystallized from isopropanol, and vacuum-dried to afford white crystals (0.31 g, 43% yield). 1H NMR (400 MHz, CDCl3) δ 7.51 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.37-7.33 (m, 2H), 7.03 (dd, J = 7.4, 1.4 Hz, 2H), 6.85 (dt, J = 24.7, 7.2 Hz, 4H), 6.65-6.60 (m, 1H), 6.39 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.22 (t, J = 6.7 Hz, 1H). 13C NMR (100 MHz, CDCl2) 5: 162.33, 140.02, 139.46, 137.78, 129.34, 128.66, 127.09, 123.29, 122.63, 122.11, 117.97, 106.25. Elemental analysis calcd for C23H16N2OS (%): C 74.98, H 4.38, N 7.60, O 4.34, S 8.70; found (%): C 74.92, H 4.33, N 7.66, S 8.75. m/2: 368.10.

4.2.5. 1-(4-(10H-Phenoxazin-10-yl)phenyl)pyridin-2(1H)-one (PyPhPXZ). PyPhPXZ was prepared by the same method as PyPhDMAC, starting from BrPh2PY (0.5 g, 2.00 mmol), phenoxazine (0.44 g, 2.40 mmol), Cs₂CO₃ (1.30 g, 4.00 mmol), Pd(CH₃COO)₂ (0.09 g, 0.40 mmol), and P(t-Bu)₃ (0.04 g, 0.19 mmol) in dry toluene (10 mL). The crude product was purified by flash column chromatography on silica gel using eluent system EtOAc/HEX = 1.5/1, crystallized from isopropanol, and vacuum-dried to afford lightbrown crystals (0.31 g, 45% yield). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.44–7.33 (4H), 6.66–6.52 (m, 8H), 5.94 (dd, J = 7.8, 1.3 Hz, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 162.23, 143.94, 140.70, 140.10, 139.08, 137.62, 134.00, 131.86, 129.29, 123.31, 122.17, 121.66, 115.58, 113.44, 106.35. Elemental analysis calcd for C₂₃H₁₆N₂O₂ (%): C 78.39, H 4.58, N 7.95, O 9.08; found (%): C 78.44, H 4.04, N 7.89. m/z: 352.12.

4.3. Computational Details. Ground singlet state (So) of PyPhCz, PyPhDMAC, PyPhPTZ, and PyPhPXZ molecules were optimized at the B3LYP/6-31G(d)⁴⁴⁻⁴⁷ level of density functional theory (DFT) using Grimme's empirical dispersion correction (GD3).48 Based on optimized S_0 state geometries, the first singlet excited state (S_1) geometry was optimized by time-dependent (TD) DFT method employing the same GD3-B3LYP/6-31G(d) approach, while the first triplet excited state (T1) was optimized by spin-unrestricted UB3LYP/ 6-31G(d) method. The polarizable continuum model (PCM) was used during all geometry optimization procedures.50 By using optimized S1 and T_i geometries, the energies of singlet and triplet excited states were clarified by range-separated LC- ω PBE⁵¹ with manually tuned ω value equal to 0.14 that gives the best agreement with experimentally observed fluorescence wavelength. All of these calculations were performed within Gaussian16 software.⁵² The spin-orbit coupling matrix elements $\langle S_1 | \hat{\mathbf{H}}_{so} | T_s \rangle$ were calculated by using zeroth-order regular approximation (ZORA)53 for Hso operator at TDDFT/PBE0/ TZP54,55 level of theory with accounting of solvent effect within COSMO model56 similarly to the methodology proposed by Brédas et al.57 SOC calculations were performed within ADF2021 software.

ACS Applied Electronic Materials

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaelm.3c00443.

Thermal properties (DSC curves), photophysical properties of the studied materials and electroluminescence properties of the fabricated devices, and ¹H and ¹³C spectra of synthesized materials (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

- Glib V. Baryshnikov Laboratory of Organic Electronics, Department of Science and Technology, Linköping University, SE-60174 Norrköping, Sweden; Department of Chemistry and Nanomaterials Science, Bohdan Khmelnytsky National University, 18031 Cherkasy, Ukraine; 3 orcid.org/0000-0002-0716-3385; Email: glib.baryshnikov@liu.se
- Juozas V. Grazulevicius Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas 51423, Lithuania; orcid.org/0000-0002-4408-9727; Email: juozas.grazulevicius@ktu.lt

Authors

- Iryna Danyliv Lviv Polytechnic National University, 79013 Lviv, Ukraine
- Khrystyna Ivaniuk Lviv Polytechnic National University, 79013 Lviv, Ukraine
- Yan Danyliv Lviv Polytechnic National University, 79013 Lviv, Ukraine; o orcid.org/0000-0001-9645-0337
- Igor Helzhynskyy Lviv Polytechnic National University, 79013 Lviv, Ukraine
- Viktorija Andruleviciene Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas 51423, Lithuania
- Dmytro Volyniuk Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas 51423, Lithuania; ⁽³⁾ orcid.org/0000-0003-3526-2679
- Pavlo Stakhira Lviv Polytechnic National University, 79013 Lviv, Ukraine

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acsaelm.3c00443

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (project nos. 0123U101690 and 0121U107533). The quantum-chemical calculations were performed with computational resources provided by National Academic Infrastructure for Supercomputing in Sweden (NAISS 2023/5-77) at the National Supercomputer Centre (NSC) at Linköping University partially funded by the Swedish Research Council through grant agreement no. 2022-06725. G.B. thanks the support by the Swedish Research Council through starting grant no. 2020-04600. This project also received funding from European Social Fund (project no. 09.3.3-LMT-K-712-23-0125) under grant agreement with the Research Council of Lithuania (LMTLT).

Article

REFERENCES

(1) Fröbel, M.; Fries, F.; Schwab, T.; Lenk, S.; Leo, K.; Gather, M. C.; Reineke, S. Three-Terminal RGB Full-Color OLED Pixels for Ultrahigh Density Displays. Sci. Rep. 2018, 8, No. 9684.

(2) Yi, C. H. Core OLED Technology Could Change the Display Landscape. Inf. Disp. 2023, 39 (1), 27-31.

(3) Choi, S.; Kwon, S.; Kim, H.; Kim, W.; Kwon, J. H.; Lim, M. S.; Lee, H. S.; Choi, K. C. Highly Flexible and Efficient Fabric-Based Organic Light-Emitting Devices for Clothing-Shaped Wearable Displays. Sci. Rep. 2017, 7, No. 6424.

(4) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence. *Nature* 2012, 492 (7428), 234–238.

(5) Dias, F. B.; Bourdakos, K. N.; Jankus, V.; Moss, K. C.; Kamtekar, K. T.; Bhalla, V.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters. *Adv. Mater.* 2013, 25 (27), 3707–3714.

(6) Santos, P. L.; Ward, J. S.; Data, P.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. Engineering the Singlet–Triplet Energy Splitting in a TADF Molecule. J. Mater. Chem. C 2016, 4 (17), 3815– 3824.

(7) Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. *Adv. Mater.* 2014, 26 (47), 7931–7958.

(8) Zhang, Q.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134 (36), 14706–14709.

(9) Xu, Y.; Xu, P.; Hu, D.; Ma, Y. Recent Progress in Hot Exciton Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Soc. Rev.* 2021, 50 (2), 1030–1069.

(10) Xu, Y.; Liang, X.; Zhou, X.; Yuan, P.; Zhou, J.; Wang, C.; Li, B.; Hu, D.; Qiao, X.; Jiang, X.; Liu, L.; Su, S. J.; Ma, D.; Ma, Y. Highly efficient blue fluorescent OLEDs based on upper level triplet-singlet intersystem crossing. Adv. Mater. 2019, 31 (12), No. 1807388.

(11) Xu, Y.; Xu, P.; Hu, D.; Ma, Y. Recent progress in hot exciton materials for organic light-emitting diodes. *Chem. Soc. Rev.* 2021, 50, 1030–1069.

(12) Lv, X.; Xu, L.; Yu, Y.; Cui, W.; Zhou, H.; Cang, M.; Sun, Q.; Pan, Y.; Xue, S.; Yang, W. High external quantum efficiency and low efficiency roll-off achieved simultaneously in nondoped pure-blue organic light-emitting diodes based on a hot-exciton fluorescent material. *Chem. Eng. J.* 2021, 408, No. 127333.

(13) Tsiko, U.; Volyniuk, D.; Andruleviciene, V.; Leitonas, K.; Sych, G.; Bezvikonnyi, O.; Jasinskas, V.; Gulbinas, V.; Stakhira, P.; Grazulevicius, J. V. Triphenylamino or 9-phenyl carbazolyl-substituted pyrimidine-5-carbonitriles as bipolar emitters and hosts with triplet harvesting abilities. *Mater. Today Chem.* 2022, 25, No. 100955.

(14) Rajamalli, P.; Senthilkumar, N.; Huang, P. Y.; Ren-Wu, C. C.; Lin, H. W.; Cheng, C. H. New Molecular Design Concurrently Providing Superior Pure Blue, Thermally Activated Delayed Fluorescence and Optical Out-Coupling Efficiencies. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139 (32), 10948–10951.

(15) Liang, X.; Tu, Z. L.; Zheng, Y. X. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials: Towards Realization of High Efficiency through Strategic Small Molecular Design. *Chem. – Eur. J.* 2019, 25 (22), 5623–5642.

(16) Mei, Y.; Liu, D.; Li, J.; Wang, J. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Based on Acridin-9(10H)-One Acceptor for Organic Light-Emitting Diodes. Dyes Pigm. 2022, 207, No. 110701.

T. H.; Han, M. I.; Lee, C. W.; Kwon, J. H. CN-Substituted Ortho-

4184

Terphenyl Core Based High Triplet Energy Bipolar Host Materials for Stable and Efficient Blue TADF Devices. J. Mater. Chem. C 2021, 9 (23), 7426-7435.

(19) Rodella, F.; Bagnich, S.; Duda, E.; Meier, T.; Kahle, J.; Athanasopoulos, S.; Köhler, A.; Strohriegl, P. High Triplet Energy Host Materials for Blue TADF OLEDs-A Tool Box Approach. Front. Chem. 2020. 8, 657.

(20) Cho, Y. J.; Jeon, S. K.; Lee, J. Y. Molecular Engineering of High Efficiency and Long Lifetime Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters for Vacuum and Solution Processed Organic Light-Emitting Diodes. Adv. Opt. Mater. 2016, 4 (5), 688-693.

(21) Lee, D. R.; Kim, B. S.; Lee, C. W.; Im, Y.; Yook, K. S.; Hwang, S. H.; Lee, J. Y. Above 30% External Quantum Efficiency in Green Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7 (18), 9625-9629.

(22) Cha, J. R.; Lee, C. W.; Lee, J. Y.; Gong, M. S. Design of Ortho-Linkage Carbazole-Triazine Structure for High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters. Dyes Pigm. 2016, 134.562 - 568

(23) Xiang, Y.; Gong, S.; Zhao, Y.; Yin, X.; Luo, J.; Wu, K.; Lu, Z. H.; Yang, C. Asymmetric-Triazine-Cored Triads as Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for High-Efficiency Yellow OLEDs with Slow Efficiency Roll-Off. J. Mater. Chem. C 2016, 4 (42), 9998-10004. (24) Wu, K.; Zhang, T.; Zhan, L.; Zhong, C.; Gong, S.; Jiang, N.; Lu, Z. H.; Yang, C. Optimizing Optoelectronic Properties of Pyrimidine-Based TADF Emitters by Changing the Substituent for Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Close to 25% and Slow Efficiency Roll-Off. Chem. - Eur. J. 2016, 22 (31), 10860-10866. (25) Pan, K. C.; Li, S. W.; Ho, Y. Y.; Shiu, Y. J.; Tsai, W. L.; Jiao, M.; Lee, W. K.; Wu, C. C.; Chung, C. L.; Chatterjee, T.; Li, Y. S.; Wong, K. T.; Hu, H. C.; Chen, C. C.; Lee, M. T. Efficient and Tunable Thermally

Activated Delayed Fluorescence Emitters Having Orientation-Adjustable CN-Substituted Pyridine and Pyrimidine Acceptor Units. Adv. Funct. Mater. 2016, 26 (42), 7560-7571.

(26) Liu, W.; Zheng, C. J.; Wang, K.; Chen, Z.; Chen, D. Y.; Li, F.; Ou, X. M.; Dong, Y. P.; Zhang, X. H. Novel Carbazol-Pyridine-Carbonitrile Derivative as Excellent Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter for Highly Efficient Organic Light-Emitting Devices. ACS. Appl. Mater. Interfaces 2015, 7 (34), 18930-18936.

(27) Bomzon, B.; Khunger, Y.; Subramanian, R. A Dielectric and Spectrophotometric Study of the Tautomerization of 2-Hydroxypyridine and 2-Mercaptopyridine in Water. RSC Adv. 2020, 10 (4), 2389-2395.

(28) Cui, L. S.; Gillett, A. J.; Zhang, S. F.; Ye, H.; Liu, Y.; Chen, X.-K.; Lin, Z.-S.; Evans, E. W.; Myers, W. K.; Ronson, T. K.; Nakanotani, H.; Reineke, S.; Bredas, J.-L.; Adachi, C.; Friend, R. H. Fast spin-flip enables efficient and stable organic electroluminescence from charge-transfer states. Nat. Photonics 2020, 14, 636-642.

(29) Etherington, M. K.; Gibson, J.; Higginbotham, H. F.; Penfold, T. J.; Monkman, A. P. Revealing the Spin-Vibronic Coupling Mechanism of Thermally Activated Delayed Fluorescence. Nat. Commun. 2016, 7, No. 13680.

(30) Samanta, P. K.; Kim, D.; Coropceanu, V.; Brédas, J. L. Up-Conversion Intersystem Crossing Rates in Organic Emitters for Thermally Activated Delayed Fluorescence: Impact of the Nature of Singlet vs Triplet Excited States. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139 (11), 4042-4051.

(31) Schleper, A. L.; Goushi, K.; Bannwarth, C.; Haehnle, B.; Welscher, P. J.; Adachi, C.; Kuehne, A. J. C. Hot Exciplexes in U-Shaped TADF Molecules with Emission from Locally Excited States. Nat. Commun. 2021, 12, No. 6179.

(32) Chiu, S.-K.; Chung, Y.-C.; Liou, G.-S.; Su, Y. O. Electrochemical and Spectral Characterizations of 9-Phenylcarbazoles. J. Chin. Chem. Soc. 2012, 59 (3), 331-337.

(33) Stakhira, P.; Cherpak, V.; Volynyuk, D.; Ivastchyshyn, F.; Hotra, Z.; V Tataryn, V.; Luka, G. Characteristics of organic light emitting diodes with copper iodide as injection layer. Thin Solid Films 2010, 518, 7016-7018.

efficiency of top-emitting organic light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett. 2004, 84 (16), 2986-2988. (39) Wang, G.; Yin, M.; Miao, Y.; Guo, Y.; Zhou, H.; Lu, Q.; Huang, J.;

(34) Yamashita, K.; Mori, T.; Mizutani, T.; Miyazaki, H.; Takeda, T.

EL properties of organic light-emitting-diode using TPD derivatives

with diphenylstylyl groups as hole transport layer. Thin Solid Films

(35) Wang, J.; Liu, J.; Huang, S.; Wu, X.; Shi, X.; Chen, C.; Ye, Z.; Lu,

(36) Mamada, M.; Ergun, S.; Pérez-Bolívar, C.; Anzenbacher, P., Jr.

Charge transport, carrier balance, and blue electrophosphorescence in

diphenyl [4-(triphenylsilyl)phenyl] phosphine oxide devices. Appl.

(37) Feng, X. D.; Khangura, R.; Lu, Z. H. Metal-organic-metal

cathode for high-contrast organic light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett.

(38) Smith, L. H.; Wasey, J. A. E.; Barnes, W. L. Light outcoupling

J.; Su, Y.; He, G.; Zheng, Y. High efficiency green phosphorescent organic light-emitting diodes with a low roll-off at high brightness. Org.

pubs.acs.org/acsaelm

2000, 363 (1-2), 33-36.

2004, 85 (3), 497-499.

Electron. 2013, 14, 2854-2858.

Phys. Lett. 2011, 98 (7), No. 073305.

Wang, H. Combining intrinsic (blue) and exciplex (green and orangered) emissions of the same material (OCT) in white organic lightemitting diodes to realize high color quality with a CRI of 97. J. Mater. Chem. C 2022, 10, 6654-6664.

(40) Grybauskaite-Kaminskiene, G.; Ivaniuk, K.; Bagdziunas, G.; Turyk, P.; Stakhira, P.; Baryshnikov, G.; Volyniuk, D.; Cherpak, V.; Minaev, B.; Hotra, Z.; Ågren, H.; Grazulevicius, J. V. Contribution of TADF and exciplex emission for efficient "warm-white" OLEDs. J. Mater. Chem. C 2018, 6, 1543-1550.

(41) de Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. Adv. Mater. 1997, 9, 230-232.

(42) Weingarten, H. Mechanism of the Ullmann condensation1. J. Org. Chem. 1964, 29 (12), 3624-3626.

 (43) Li, J. J. Name Reactions; Springer: Berlin Heidelberg, 2009.
 (44) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648-5652.

(45) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev. B 1988, 37, 785-789.

(46) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; People, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. J. Chem. Phys. 1971, 54, 724.

(47) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; People, J. A. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. J. Chem. Phys. 1984, 80, 3265-3269.

(48) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. J. Chem. Phys. 2010, 132, No. 154104.

(49) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. Molecular excitation energies to high-lying bound states from timedependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. J. Chem. Phys. 1998, 108, 4439.

(50) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. Chem. Rev. 2005, 105 (8), 2999-3094. (51) Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. J. Chem. Phys. 2006, 125, No. 234109.

(52) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark,

https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00443 ACS Appl. Electron. Mater. 2023, 5, 4174–4186

3. Danyliv, Y., Ivaniuk, K., Danyliv, I., Bezvikonnyi, O., Volyniuk, D., Sych, G., Lazauskas, A., Skhirtladze, L., Ågren, H., Stakhira, P., Karaush-Karmazin, N., Ali, A., Baryshnikov, G., & Grazulevicius, J. V. (2023). Carbazole-osulfobenzimide derivative exhibiting mechanochromic thermally activated delayed fluorescence as emitter for flexible OLEDs: Theoretical and experimental insights. Dyes and Pigments, 208, 110841. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110841 (Scopus, **Q1**). (результати представлені в розділі 6)

	Dyon and Pigments 208 (2022) 110841	
9/23/98/9	Contents lists available at ScienceDored	115 E
201	Dyes and Pigments	TEMENIA
ELSEVIER	journal homepage: www.alsevior.com/tocate/dyspig	

Carbazole-o-sulfobenzimide derivative exhibiting mechanochromic thermally activated delayed fluorescence as emitter for flexible OLEDs: Theoretical and experimental insights

Yan Danyliv*, Khrystyna Ivaniuk*, Iryna Danyliv*, Oleksandr Bezvikonnyi*, Dmytro Volyniuk^b, Sych Galyna^c, Algirdas Lazauskas^d, Levani Skhirtladze^b, Hans Ågren^e, Pavlo Stakhira[®], Nataliya Karaush-Karmazin[†], Amjad Ali[®], Glib Baryshnikov[©], Juozas V. Grazulevicius

- ⁶ Leie Folynchuiz Rainnel University, Stepen Benden 12, 79073, Leie, Elenaire ¹⁶ Department of Polymer Chemistry and Fechnology, Kannate University of Fochnology, Rachellen pl. 19, UF-00254, Kannas, Eithannia ¹⁵ Univ. Genetale Alges, Univ. Savate More Blanc, ONES Genadole (DP, LEPME, 2000), Grounde, Prance ¹⁶ Destrone of Marciala Science Kannas University of Technology, R Intrinato Sc. 59, 1751-623, Kannas, Lithaunia ¹⁵ Department of Polytics and Accommung, Oppuble University, Rat 516, Oppuble, 587-721 20, Sandon ¹⁶ Department of Chemistry on Kanonaevinia Science, Advantage, Laboratory of Organic Electronics, Marchaping, SE-60174, Saveden ¹⁶ Eleksping University, Department of Science and Technology, Laboratory of Organic Electronics, Marchaping, SE-60174, Saveden

ABSTRACT

For the first time exploiting sulfobenzimide moisty as an acceptor anti, the new type of donor-o-acceptor emitter exhibiting thermally activated delayed flaorescence (TADF) is demonstrated. In different solutions, the synthesized compound emits light resulting from ether locally excited carbanole moisty or trough-space charge transfer (excipies-like) between carbanole and miliobenzimide units. In the solid state, this emitter domonstrates aggregation-induced emistic endowed different emission colours due to its different conformations. The mechanolautinescence of the donor-o-acceptor compound was observed and studied in detail by experimental and theoretical approaches including single-crystal and powder X-ray analyses. Electroluminescence of the different colours was observed when the composed was utilized as non-doped TADE emitter in rigid and flexible organic light-emitting diodes fabelcased on glass or polycribylene toesphtholate) unkirates. The device hicknoird on the rigid multitate odubilised the best performance with maximum current efficiency, posser efficiency, and external quantum efficiency of 11.0 ed A⁻², 3.0 km W⁻¹, and 4.3%, respectively.

1. Introduction

Significant competitive potential of organic light emitting diodes (OLED) and a number of unique design and technological features, created the preconditions for widespread commercialization of OLEDs as a basic elements in display technologies (projection and transparent displays), automotive engineering, biomedicine and modern dynamic lighting systems [1,2]. Flexible displays for amartphones and TV screens, coloured light sources are the examples of devices with wide application of OLEDs [1-4]. Therefore, research interest in the developm of new organic electroactive compounds, suitable for application in OLEDs, is still high. Despite of the unique characteristics of OLED displays, such as flexibility, high contrast, low thickness and efficient energy consump tion etc., there are still some disadvantages (relatively fast device

degradation, especially of blue OLEDs), and as the result short service time of the consumer product. The development of new donor-acceptor organic compounds, exhibiting thermally activated delayed fluorescence (TADF) [5,6], aggregation-induced emission enhancer Galler) test [7] and mechanoluminescent (MCL) properties [8,9] or the combination of these properties is an opportunity to increase the device efficiency and multifunctionality. MCL materials have great potential for the application in security inks, data storage, sensors, memory devices [10, [1]. They demonstrate spectral response not only to mechanical stimulbut also to furning of solvents, temperature gradient, electric field impact, etc. [12-15].

In the current report we present the synthetic protocol, together with the results of the structural and spectroscopic characterization for the novel MCL TADF D-A compound (D is carbocole, A is sulfobenzimide) i.

* Corresponding author.

⁴⁴ Corresponding surfar. Department of Chemietry and Nanomaterials Science, Bohdan Khmeleytsky National University, Cherkasy, 18031, Ukraine, E-mail addresser gifts barystepidewoffic as (G. Baryshnikev), <u>increase granulevicias(Jim. It (J.V. Gennelevicias)</u>.

Received 6 June 2022; Received in revised form 30 September 2022; Accepted 6 October 2022

Available online 11 October 2022 0143-7208/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Y. Danyily st al.

e., 2-(3-(9E)-carbazol-9-yl)propyl)benzo(d)isothiazol-3(2E)-one 1,1-dioxide (CzPrSBI). Using this material, OLEDs on flexible substrate were fabricated and characterized, including the analysis of dependence of electroluminescence on the curvature of the OLED active area. The computational analysis of the different conformations of CzPrSBI explains the spectral changes of the fabricated diodes upon mechanical bending. Our report provides a new insight into application of conformationally flexible donor-acceptor molecules with non-conjugated D and A counterparts in color tunable flexible OLEDs based on alkyl linked donor-acceptor compounds.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis and structural characterization

The synthesis of 2-(3-(9H-carhazol-9-yl)propyl)benzo(d)isothiazol-3 (2H)-one 1,1-dioxide (CrPrSBI) was performed via two steps utilizing nucleophilic substitution mechanism S₉2 (Schums 1). In the first step, carbazole was deprotonated to form nucleophile (carbazolyl anion) followed by the stituck one of the bromine atoms in 1,3-dibromopropase to form 9-(3-bromopropyl)-9H-carbazole [16]. In the second step, sulfolormimide anion replaced second bromine atom in alkyl chain to form CrPrSBL

After partification, the target compound was obtained as crystalline substance. The chemical structure of CxPrSBI was confirmed by ³H and ¹²C NMR, mass spectrometries and single crystal X-ray analysis (CCDC number is 2165228). The details of experimental measurements and characterizations are presented in Supplementary Materials. CxPrSBI demonstrated moderate solubility in common organic solvents, such as chloroform, dichloromethane, dimethylformamide (DMP), scetonitrile, acritone while solubility in toluene and hexane was found to be significantly lower.

Hirshfeld surface analysis was performed in order to understand the nature of the intermolecular contacts stabilizing the crystal structure of CzPrSBI (the methodology of computations is presented in Supplementary Materials). A Hirshfeld surface of CzPrSBI is shown in Fig. 1. It represents the interaction of the electron density of the selected molecule with that of the surrounding crystal medium. The property projected in Fig. 1 is the normalized contact distance (d_{mons}) from the surface to the nearest external atom, where red regions indicate interactions, the distances (d) of which are less than van der Waals distances (the hydrogen bond interactions). Blue regions of exceed the van der Waals distances, and white regions are responsible for the contacts exactly equal to the van der Waals distances. As it is shown in Fig. 1, the intense red apots around the oxygen and hydrogen bonds which stabilize the crystal structure of CzPrSBI. The two-dimensional fingerprint plot of 248



Fig. 1. Hirshleif d_{mass} surface of the intermolecular interactions plotted in the unit-cell of compound CaPrSIII. The C-H--O close contacts are denoted as green dashed lines.

CzPrSBI is shown in ESI Fig. 51. It reveals the presence of the O \rightarrow H/ H-O interactions with a $d_e + d_i$ distance of ca. 2.64 Å, and 21.9% contribution to the total Hirshfeld surface.

The two-dimensional (2D) fingerprint plot of compound CzPrSBI (Fig. S1, top) illustrates the contributions from the different interaction types that overlap in the full fingerprint and then separate into partial contributions (Fig. S1, bottom). The 2D fingerprint plot reveals that the main intermolecular interactions in CzPrSBI are $H \rightarrow H, C \rightarrow H, O \rightarrow H$ and $C \rightarrow C.$ The decomposition of the fingerprint plot shows that $H \rightarrow H$ contacts occupy 40.5% of the total Hirshfeld surface area, $C \rightarrow H$ contacts of 29.8%, $O \rightarrow H$ contacts of 21.9%, and $C \rightarrow C$ contacts contribute only 3.7% to the total Hirshfeld surface area.

2.2. Thermal, electrochemical, photoelectrical and charge-transporting properties

Thermal characterization of CzPrSBI was performed using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). TGA revealed relatively high 5% weight loss temperature of S14 °C (Fig. 2a). Full weight loss of the sample in TGA experiment shows that the recorded process was sublimation but not thermal decomposition. DSC thermogram of CzPrSBI revealed endothermic melting peaks at 175 °C during the 1st heating scan and 172 °C during the 2nd heating scan. This difference apparently could be related to the presence of two meta-stable crystalline forms. In the cooling scan there was no crystallization was observed, therefore, the material solidified in the amorphous phase. The following heating scan showed specific transition at



Scheme 1. Synthetic mute to CaPrSH.

F. Danyliv et al.

Dyes and Pigments 208 (2022) 1108-41



Fig. 2. DSC thermograms (a) of CoPrSII. Inset: TGA curve of CoPrSIII. Photoelectron emission spectrum (b) of the solid film of CoPrSIII. Inset: Cyclic voltommetry curve of the DMF solution of CoPrSIII. TOF transients for holes (c) and electrons (d) recorded at the different applied voltoges and the plots of charge-carrier drift mobilities versus electric field (e) for the layer of CoPrSIII.

41 °C which can be characterized as glass-transition and exothermic peak at 132 °C which can be recognized as crystallization signal (Fig. 2a).

Ionization potential (IP) and electron affinity (EA) of CzPrSBI were estimated by cyclic voltammetry of the solution in DMF (Fig. 2b, inset). To calculate IP_{CV} and EA_{CV} of the compound, the equations IP_{CV} = (E_{cal} + 4.8) and EA_{CV} = (E_{rot} + 4.8) were used, where E_{cal} and E_{rod} are electrochemical oxidation and reduction onset potentials, respectively. Perrocene/ferrocenium redux potential was used as a standard. CzPrSBI demonstrated inveversible oxidation and reduction at 0.84 eV and -1.95 eV, suspectively. Unprotected C-3 and C-6 positions of carbanele mainty most likely were responsible for inversibility of the oxidation process [17]. IP_{CV} and EA_{CE} values were estimated to be 5.64 eV and 2.85 eV, respectively, while electrochemical hand gap Γ_{V}^{CV} was found to be of 2.79 eV.

Ionization potential of the solid thin film (IP_{PE}) was estimated by photoelectron emission spectrometry (Fig. 2b). The solid-state IP_{PE} value was found to be of 6.08 eV. The equation $EA_{PE} = IP_{PE} - E_{\pi}^{ep}$ was used for the calculation of electron affinity (EA_{PE}) value. It was estimated to be of 2.65 eV. This EA_{PE} value was calculated using the optical band gap E_{μ}^{ep} of 3.43 eV taken from the absorption spectrum of the solid film. Relatively high difference between the values of IP and EA measured for the solution and for the solid thin film is apparently related to the stronger intermolecular interactions in the solid state.

Charge-transporting properties of vacuum deposited thin film of CzPrSBI were examined by time-of-flight (ToF) technique. The obtained current transients for holes and electrons showed that the charge transport was very dispersive (Fig. 2c and d inset). Nevertheless, the transit times (t₀) at the different applied voltages (positive for holes and negative for electrons) were clearly observed in log-log scales (Fig. 2 c, d). The lower to value was obtained at high voltages in comparison to that recorded at low voltages (Fig. 2 c,d). At the electric field of 4.43 × 10⁵ V/cm, the hole mobility value was found to be of 3.2 × 10⁻⁶ cm²/V × s, while electron mobility was found to be just slightly higher, i.e. of $4.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \times \text{s}$ (Fig. 2e). By fitting of the experimental electric field dependences of charge carrier drift mobilities according to the Poole-Frenkel prediction $\mu = \mu_0 e^{at/n}$ [13], very different values of zero-field mobilities (μ_0) of 5.8 $\times 10^{-8}$ and 3.4 $\times 10^{-7}$ cm²/V \times s were obtained for holes and electrons, respectively. Such hig differences are because of the different field dependence parameters (a) of 6.1 × 10⁻³ and 3.9 × 10⁻⁹ (cm/V)^{1/2} obtained for holes and electrons, respectively. It should be noted that bipolar compounds preferably transporting electrons are much rarer in the literature than hipolar compounds preferably transporting holes. Such compounds are required especially for guest-host organic systems [19]. However, at very high electric fields the hole mobility values of CzPrSBI exceeding those of electron mobility are expected according the Poole-Frenkel fitting.

To study charge-transport properties of CzPrSBI in more detail, the six various types of charge hopping pathways A-F were separated within the X-ray structure (Fig. 1) and then analysed using the incoherent hopping model proposed in Refs. [20-25] This model is appropriate when the intermolecular transfer integrals are much smaller than the charge reorganization energy. The rates of charge transfer between neighbouring molecules (hopping rate W) are described by the Marcus-Hush equation [26-30]:

$$W = \frac{V^2}{\hbar} \sqrt{\left(\frac{\pi}{\lambda k_b T}\right)} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_b T}\right) \qquad (1)$$

where λ is the reorganization energy for holes or electrons, V is the transfer integral, T is temperature (298.15 K for our calculations), k_b is the Boltzmann constant, h is a reduced Planck constant. The transfer integral V characterizes the strength of electronic coupling between the two adjacent molecules. It can be obtained by so-called direct method [31] in accordance with the following equation:

$$V_{closes,link} = \langle \varphi_{L(MO/NOMO}^{0,incl} | F^0 | \varphi_{L(MO/NOMO}^{0,incl} \rangle$$
 (2)

where $\varphi_{122MO/WDMO}^{0.0012}$ and $\varphi_{122MO/WDMO}^{0.0012}$ represent the HOMO or LUMO wave functions of the isolated molecules 1 and 2, respectively, F^0 is the Fock operator for the dimer. In Eq. (2) the suffix zero means that the molecular orbitals appearing in the operator are unperturbed. The robustmess of this direct approach was demonstrated by numerous reports for different kinds of molecular crystals [32–35]. Based on the estimated hopping rates (W) the diffusion coefficient D can be expressed as

$$D = \frac{1}{2n}\sum_{i} r_i^2 W_i P_i$$
(3)

where n is the spatial dimensionality (n = 3 for the three-dimensional single crystal of compound 1), *i* denotes a particular hopping pathway with hopping distance r_i (the intermolecular center-to-center distance in particular dimer), and P_i is the hopping probability, which is calculated as [36].

$$P_i = \frac{W_i}{\sum W_i}.$$
 (4)

ikiThe drift mobility from charge hopping (μ) is then evaluated from the Einstein relation providing the bulk (isotropic) mobility of holes and electrons for the studied molecule 1 single crystal [36]:

$$\mu = \frac{e}{k_s T} D,$$
 (5)

where e is the electronic charge.

The reorganization energy (λ) has both inner and the external contributions. The inner reorganization energy represents a measure of geometrical distortion of the ionic forms from the neutral molecule [37, 38]. We only considered the inner reorganization energies for hole (λ _{hold}) and electron (λ _{shewon}) charge carriers employing the adiabatic potential energy surface approach [39]:

$$\lambda_{hele /decrem} = \left(E_{cation /axion}^{*} - E_{cation /axion}\right) + \left(E_{cation /axion}^{*} - E_{narral}\right)$$
 (6)

where E_{nutral} is the optimized ground state energy of the neutral molecule, $E_{cation / artism}$ is the optimized structure energy of the cationic/ anionic molecule, $E_{cation / artism}^{-1}$ is the energy of the neutral molecule at the cationic/anionic geometry and $E_{cation / artism}^{-1}$ is the energy of the cationic/ anionic molecule at the neutral-state geometry. The calculated chargetransport characteristics are summarized in Table 1.

According to the Marcus-Hush theory (Eq. (1)) the charge transfer mobility is dependent on the three factors including the reorganization 250

Dyes and Pigments 208 (2022) 110841

energy $(\lambda_{hole}/\lambda_{electroni})$, the electronic coupling (V) and the intermolecular center-of-mass distance (r). The A-C packing modes with the shortest intermolecular center-of-mass distances yield the largest transfer integrals in the case of hole transfer (-31.63, 8.49 and 5.24 meV, respectively). The dimers in pathways E and D with face-to-face π - π stacking interactions are preferable for electron transfer with the corresponding integrals for electron transfer of -99.73 and -20.33 meV, respectively (Table 1). The dimer E has much larger electron transfer integral and represents the main pathway for electron transfer. This fact can be explained by the presence of strong π - π overlap between neighbouring molecules. The dimers in other pathways have little molecular orbital overlap for the side-to-face or side-to-side stacks (Fig. 3).

As one can see from Eq. (1), the reorganization energy strongly affects the carrier hopping rate and plays an important role in determination of the final hole/electron mobility. This means that the estimated charge mobilities can be higher if the molecular packing is taken into account. Being in a molecular packing, molecular donor and acceptor fragments cannot rotate freely. Meanwhile a free molecule can undergo significant conformational changes similar to those possible in the crystal phase. Therefore, the intramolecular reorganization energies of CzPrSBI were calculated both for the case of isolated molecule (free rotation of D and A fragments) and for the solid state (rotation of D and A fragments is frozen). In the first case the hole/electron reorganization energies have much larger values of 161 and 558 meV, respectively (Table 1). When the molecular packing is taken into account, the conformation changes are smaller during the charge transfer process and hole/electron reorganization energies are of 49 and 378 eV, respectively (Table 1). The degree of decrease of reorganization energy is associated with the decrease in conformational changes. The main structural changes of free molecule of CzPrSBI and its charged ions, observed during optimization process, are presented in ESI (Fig. \$2-\$5). To avoid large deviations in mobility estimations the molecular packing should be taken into consideration in calculations of the intramolecular reorganization energy.

The hole and electron mobility values for CxPrSBI calculated taking into account molecular packing were found to be of 0.589 and 0.551 cm² V⁻¹ s⁻¹, respectively (Table 1). Thus, compound CxPrSBI can be considered as a promising organic bipolar semiconductor. Experimentally measured hole and electron mobility values are however much smaller than those obtained by quantum-chemical simulations of idealistic single-crystal phase. This discrepancy might be explained by high disorder of vacuum deposited thin film of CxPrSBI.

2.3. Common photophysical properties, aggregation-induced emission enhancement and mechanoluminescence

Absorption spectra of the solutions (1 × 10⁻⁵ mol/L) in five solvents with the different polarities are depicted in Fig. 4a. In general, absorption spectra have distinctive motif for carbazolyl-containing organic molecules [40]. Two low-energy absorption bands, which previously were designated as ${}^{1}L_{0} \leftarrow {}^{1}A$ and ${}^{1}L_{0} \leftarrow {}^{1}A$ [41], are characterized by

Table 1

Center-of-mass distances within dimers (r), reorganization energies (i), transfer integrals (V), charge hopping rates (W) and charge carrier mobility (µ) of CaPrSBI calculated at the B3LYP/D2P theory level.

Dimer	r (Å)	Reorganization energy (i, meV)		Transfer integral (V, meV)		Rate of charge hopping (W, s ⁻¹)		Drift mobility from charge hopping, $(\mu,cm^2V^{-1}\epsilon^{-1})$		
		Hole	Electron	Hole	Electron	Hole	Electron	Hole	Dection	
A B C D E F	4.6 7.1 9.5 10.3 11.4 12.6	49*(161)*	278 * (558) *	-31.63 8.49 5.24 6.03 -0.09 -0.42	0.94 -0.77 -0.11 -20.30 -99.70 -0.03	$\begin{array}{l} 4.74 \times 10^{13} \\ 3.42 \times 10^{12} \\ 1.50 \times 10^{12} \\ 4.74 \times 10^6 \\ 3.84 \times 10^8 \\ 6.36 \times 10^9 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4.82 \times 10^{6} \\ 4.05 \times 10^{6} \\ 8.27 \times 10^{6} \\ 2.82 \times 10^{13} \\ 6.90 \times 10^{12} \\ 6.15 \times 10^{6} \end{array}$	0.589 ° (0.108) °	0.551 * (0.098) *	

* - the value calculated with taking into account molecular packing.

^b – the value obtained without accounting molecular packing.

F. Danyily or al.



Fig. 3. The structure of the pertinent dimer configurations extracted from the single crystal X-ray data of CaPrSBI. The center-of-mass intermolecular distances (r₁₂) are shown by green arrayes.



Fig. 4. Absorption (a) and PL (b) spectra of CaPrSBI in different media. The PL spectrum (b) of PhCs was recorded for its THF solution. PL spectra (c) of toluran solutions of CaPrSBI of the different concentrations (mol/L). PL spectra (d) PL decay curves (e) of the solid solutions of CaPrSBI in ZEONEX of the different concentrations. The inset shows a photo of the samples under UV excitation. PL spectra (f) of the dispersions of CaPrSBI in the mixtures of THF and water with the different fractions of water.

Y. Danyliv et al.

considerable vibrational structure (Fig. 4a). As a result, not only the most intensive 0-0 transitions at 285 and 335 nm can be recognized but also 0-1 or 0-2 transitions are observed. Despite compound CzPrSBI contains donor and acceptor moieties in its molecular structure, there are no well-recognized signs of formation of charge-transfer (CT) states in the absorption spectra. The similar observation was reported for exciplex-forming systems for which intermolecular CT formation in ground state could not be observed by simple absorption measurements [42]. However, as it follows from our quantum-chemical calculations the CT states for the different conformations of CzPrSBI molecule are generally observed in the range 300-315 nm of absorption spectrum Table 2). Meanwhile, the distinct carbazole absorption is predicted (LE states) at higher energies i.e., at ca. 285 nm. We assume that range-separated cam-B3LYP functional used in this work overestimates the energy of carbazole 1Lb+1A band (theor: 283-288 for different conformations, exp. 335), while more correctly predicts the energy of CT states (theor: 300-315 nm). However, the intensity of CT transitions in absorption spectrum is much lower than for 1/2-1A band. Thus, CT transitions are overlapped by the main ¹Lb+-¹A band and are not observed by experimental measurements.

Carbazole-originated LE emission with the vibrational structure, where 0-0 and 0-1 transitions appeared as the maxima at respectively 349 and 365 nm, the 0-2 transition appeared as the shoulder, were detected for the solutions of CzPrSBI (Fig. 4b). The PL spectrum of THF solution of phenylcarbazole (PhCz) is plotted in Fig. 4b as additional evidence that the mentioned band of CzPrSBI is correctly ascribed to the emission of carbazole. Additionally, CT emissions peaked at 484 and 575 nm were well recognized for the toluene and DCM solutions (1 × mol/L) of CzPrSBI. Predictively, CT emission of CzPrSBI is caused by aggregation due to the relatively low solubility of CzPrSBI in the solvents. To check this prediction, PL spectra of the toluene solutions of the different concentrations of CzPrSBI were recorded (Fig. 4c, 56a). The highly concentrated toluene solution of CxPrSBI was characterized by the intensive CT band due to the aggregate formation leading to strong intermolecular interaction. The intensity of the CT band decreased with the decreasing concentration of toluene solution. The similar behaviour was observed was for the DMC solutions of the different concentrations (Fig. S6a). The position of the CT emission band of CzPrSBI were strongly media dependent because of the formation of different aggregates in the different solvents. The position of CT band dependence was apparently caused by the change of position of carbazole relatively to sulfobenzimide. Because of the bridge -(CN2)3- between carbarole and sulfobenzimide moieties. CT of CzPrSBI was not a typical one formed between covalently bonded donor and acceptor units [43]. It was through-space CT (TSCT), thus exciplex-like one [44]. It was previously demonstrated that the shift of emission spectra of exciplexes is mainly related to the distance/position between donor and acceptor units [45,46].

It should be specified that the red-shifted and aggregation-dependent emission band of CxPrSBI mainly resulted from the emissive relaxation of the intramolecular CT (exciplex-like) states formed between D and A fragments in solutions as it is noted above. However, exciplex formation (intermolecular CT states) between the neighbouring molecules of CxPrSBI can be additionally expected in the solid state. To investigate the relation between intramolecular and intermolecular CT states of 252

CrPrSBI in the solid state, we recorded PL spectra and PL decay curves. of the solid solutions of CxPrSBI in ZEONEX of the different concentrations (Fig. 4d and e). At the low concentrations (0.2 and 1%) when there is no intermolecular interaction, the solid solutions were characterized by PL spectra with high-energy (LE emission) and low-energy (intramolecular CT emission at 426 nm) bands. These PL spectra are very similar to those detected for the toluene solutions of CzPrSBI (Fig. 4b). At the concentrations of CzPrSBI in ZEONEX higher than 5% when the aggregates are formed, the PL spectra are mainly characterized with the low-energy (intermolecular CT emission) band at 482 nm which is red-shifted in comparison to the intramolecular CT band of CxPrSBI observed at the low concentrations (Fig. 4d). The clear difference between the lifetimes of emissions of intramolecular and intermolecular CT states is also detected (Fig. 4e). The shapes of PL decay curves of the solid solutions of CzPrSBI in ZEONEX of the different concentrations are similar since the emission of CzPrSBI originates from the exciplexes (either from intramolecular or/and intermolecular ones). The contribution of intramolecular and intermolecular exciplex formation of CrPrSBI is also confirmed by the excitation spectra of the films of the solid solution of CzPrSBI in ZEONEX (Fig. S6b). The shape of the excitation spectra is very similar to that of the absorption spectra of CrPrSBI (Fig. 4a). However, the bathochromic shifts were detected in the excitation spectra of the films of the solid solutions with the increase of the concentration of CzPrSBI. This observation can apparently be attributed to the stronger CT interactions of D and A units in CzPrSBI aggregates than in the separate molecules.

To study solid-state emission of CzPrSBI in more detail, the series of dispersions of the compound in the mixtures of THF and water with the different fraction of water but with the same concentration of CzPrSBI were prepared and their photoluminescence spectra were recorded (Fig. 4f). CzPrSBI formed solid aggregates with the increase of amount of water in the mixtures. The dispersions in the mixtures of the slovents with the concentration of THF of 30% or more exhibited emission spectra similar to that carbazole (Fig. 4b). The solid aggregates were formed in the mixtures with water fraction higher than 70%. The higher emission intensity of the solid sample of CzPrSBI than that of the solution in the good solvent (THF) indicates aggregation-induced emission enhancement (AIEE). Photoluminescence quantum yield (PLQY) values recorded for the dispersions of CzPrSBI support the presence of AIEE. The lower PLOY value of 1,46% was recorded for the dilute solution of CrPrSBI in toluene in comparison to PLQY value of 14.8% observed for the solid solution in ZEONEX. The solid aggregates showed wide and intensive emission with the maxima in the range from 471 to 502 nm. Such difference between emission maxima of the different aggregates of CzPrSBI are most probably due to the different distances between carbazole and sulfobenzimide moleties. Apparently, not only intramolecular CT states demonstrate emission, but also intermolecular CT states (exciplex emission). This makes emission spectrum of aggregates extremely broad. It covers almost the whole visible region from 400 to 700 nm and extends to NIR region (Fig. 4f).

Observation of the different emission spectra for the different aggregates of CzPrSBI suggests prediction of mechanoluminescent properties of the compound. Indeed, CzPrSBI showed ability to respond to external stimuli (such as grinding, solvent treatment and melting) by changing its photoluminescence wavelength (Fig. 3a). As-prepared solid

Table 2

Vertical absorption (λ_{abs} , nm) and vertical emission (λ_{d_1} nm) characteristics of the different molecular conformations of **CrPrSH** calculated by TDA/TDDFT/cam-B3LYP/6-31G(d,p). Oscillator strength values are presented in parentheses. Relative energies of molecular conformations (E_{exis} local mole⁻¹) are also included.

	Confi				Conf II			Conf III				
	$\lambda_{\rm abs}(0)$	h ₀ (1)	Nature	E _{rd}	h _{ates} (1)	3 ₆ (0	Nature	E _{nd}	$\lambda_{abs}(0)$	λ ₆ (f)	Nature	R _{est}
GasPhase	298 (<:0.01)	439 (<: 0.01)	CT [H+L]	+1.1	290 (8.85)	288 (0.08)	LE [H-L+2]	+4.2	315 (0.01)	454 (0.01)	CT [H-L]	0
Hexale	285 (<:0.01)	398 (<:0.01)	CT [H-L]	+1.0	281 (0.06)	290 (0.08)	LE [H-L+2]	+3.8	311 (0.02)	439 (0.02)	CT [H-L]	0
THE	283 (0.07)	301 (0.11)	LE [H-L+2]	+1.1	282 (0.06)	291 (0.10)	LE [H-L+2]	+3.5	307 (0.02)	425 (0.02)	CT [H-L]	0
DCM	282 (0x07)	303 (0.11)	LB: [H-L+2]	+1.3	282 (0.06)	302	LE [H-L+2]	+4.1	306	426 (0.62)	CT [H-L]	0
F. Datylov et al.

Physic and Physics 209 (2022) 1 109-41



Fig. 5. PL spectro (a) of CoPrSBI after the different external stimuli; PL maxima shifts (b) after four grinding/faming cycles; powder X-Ray diffractograms (c) and photolaminescence decay curves (d) of CoPrSBI after various external stimuli. Intensity of delayed fuceworkee versus excitation power (e) for the film of CoPrSBI.

provder (obtained after the synthesis and purification) exhibited emission peaking at 462 nm under UV excitation. Mechanically obtained (by grinding) amorphous phase under the same excitation exhibited noticeably red-shifted emission peaking at 482 nm. The following treatment of the amorphous sample by dichloromethane vapour for 3 min (faming), recovered peak of emission intensity back to the 484 nm. Melting of the fumed sample resulted in even stronger bathochromic shift of photoluminescence with a peak at 488 nm (Fig. 6a). The revenibility of mechanoresponsive emission was tested by the consequent repetition of grinding and fuming processes. Four grindingfuming cycles of the sample of **CaPrSBI** showed that emission was reversible without degradation (Fig. 5b). One of the possible



Fig. 6. The shape of selected molecular orbitals of the different conformations of CoPrSIL

explanations for the above described spectral changes of CzPrSBI is conformational transitions induced by mechanical stimuli. As it follows from the results of quantum-chemical calculations, the conformation I that dominates in the single-crystal phase is not a global energy minimum compared to conformation III which should mainly exist in a disordered medium such as amorphous solid or gas phase (compare E_{eel} in Table 2). Conformation I is stabilized by crystalline phase, while in the absence of stabilizing effects it transforms into conformation III sustaining z-tacking interaction between D and A planes. Indeed, as it follows from our computations, conformation I demonstrates S₁-S₀ emission at 439 nm in gas phase, while conformation III demonstrates red-shifted emission at 454 nm. These results are in excellent agreement with the experimental data (462 nm and 484 nm for single crystal and amorphous phase, respectively). For both conformations I and III in gas phase the S₂-S₁ vertical absorption and S₁-S₂ vertical emission transitions correspond to one-electron excitation of HOMO-LUMO type. Taking into account, that HOMO is localized on carbazole (D) fragment, while LUMO is localized on sulfobenzimide (A) moiety, the S₁ state is assigned to charge-transfer (CT) origin (Fig. 6).

The formation of conformers of CzPrSBI is apparently related to the changes of the structure of its powders under the different external stimuli. The phase transitions which occur during mechanical stimulation (grinding, fuming, melting) were distinctly shown by the powder Xray diffraction analysis (Fig. 5c). The initial crystalline powder, grinded amorphous phase, fumed crystalline sample and the melted sample demonstrated the different diffraction patterns. The initial crystalline sample showed complex set of diffraction peaks. They disappeared after grinding. However, the further fuming of the amorphous sample resulted in the restoration of single peak with the value of 20 of 22.9°. The following melting of the sample resulted in appearance of the other single peak with the value of 20 of 30.1". Apparently, melting and cooling of the sample led to the recrystallization and formation of the second polymorphic form. These observations are in a very good agreement with the information obtained by DSC, which revealed two melting peaks (Fig. 2a).

The nature of emission was also examined by time resolved luminescence spectrometry. The PL decay curves are shown in Fig. 5d. The differently treated samples demonstrated the similar PL decays. The lifetimes of short-lived components, which were responsible for the prompt fluorescence, were found to be in the range of 87-137 ns, while excited state lifetimes of the long-lived components, which were responsible for delayed fluorescence, ranged from 679 to 898 ns (Table 3). Taking into account the slope value of 0.952 of the plot of the intensity of delayed fluorescence versus excitation power (Fig. 5e) [47], we conclude that delayed fluorescence is TADF in nature but not the emission resulted from triplet-triplet annihilation. The origin of TADF can be explained in terms of proximity between CT states for the conformations sustaining face-to-face orientation of donor and acceptor moieties. It is well known that space-separated CT states in single molecules and in intermolecular moleties (such as exciplexes) usually demonstrate very small singlet-triplet splitting that results in TADF [48, 49]. Indeed, the singlet-triplet gap estimated for confirmation III in gas phase approximation is only 0.093 eV, while the intensity of S₁-S₀ is considerable as for CT states (f = 0.01, Table 2). These two factors affect the possibility of CzPrSBI to demonstrate TADF.

The photoluminescence decay parameters of the fumed and melted samples, which represent two polymorphic forms, showed remarkable

Photoluminescence decay characteristics of various forms of CaPrSBI.

Table 3

Sample	C ₁₀ , 26	9 ₂₆ 88	x2	$\pi_{1}/\pi_{2}, \pi_{1}$
Initial	88.85	868.67	1.105	84.05/15.95
Ground	113.66	679.73	1.288	80.30/19.70
Funed	87.22	745.82	1.010	82.59/17.48
Melbed	138.24	898.64	1.277	76.38/23.62

difference of the lifetimes of short-lived and long-lived components. This observation can be explained by the different conformational compositions of the samples.

To provide additional evidence of the triplet harvesting ability of CrPrSBI via TADF, PL spectra and PL decay curves of its toluene solution and of the film of 95 wt% solid solution in ZEONEX were recorded (Fig. 7a–c). In addition, PL spectra and PL decay curves of the film of the solid solution in ZEONEX were recorded at the different temperatures (Fig. 7d and e). Decxygenation of the samples lead to the increase of intensity of the low-energy band of CrPrSBI confirming the contribution of the triplet states in emission. With the increase of the temperature from 77 to 120 K, the increase of emission intensity of CrPrSBI was observed due to the TADF effect. Such a conclusion is in good agreement with the negligibly small ΔE_{6T} of CrPrSBI (Fig. 7f). At temperatures higher than 120 K, the emission intensity of CrPrSBI continually decreased due to the non-emissive losses of exciplex formed between the D and A units.

The photoluminescence lifetimes of CzPrSBI were found to be rather long as for prompt fluorescence, but they were very short in comparison to PL lifetimes of compounds exhibiting conventional TADF [50,51]. The similar exciplex-based TADF emission was previously observed for 6-cyano-9-phenylpurine and for the compounds containing benzoyl-1H-1,2,3-triazole acceptor and carbazole-based donor moieties [52,53]. These TADF exciplex systems were characterized by the lifetimes attributed only to delayed fluorescence because of the fast intersystem system crossing (FISC). The conventional exciplexes are characterized by prompt and delayed fluorescence with the lifetimes in the ranges of nanoseconds and of tens or hundreds of microseconds respectively. In contrast, FISC-assisted TADF exciplex systems are mostly characterized by delayed fluorescence with lifetimes in the ranges of tens or hundreds of nanoseconds [52,53]. Taking into account the similarity of PL decay curves of CzPrSBI to the corresponding PL decay curves of the previously published FISC-assisted TADF exciplex systems, it can be concluded that emitter CzPrSBI is one more example of FISC-assisted TADF exciplex systems.

2.4. Electroluminescence

To explore the performance of CrPrSBI as the TADF emitter, OLED with the structure Cul/TPD/CzPrSBI/TSPO1/TPBi/Ca/Al was fabricated utilizing the thermal vacuum evaporation technique. The layer of Cul was used as hole-injection layer [34,55] and that of 2,2',2"-(1,3, 5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzinidazole) (TPBi) [36] was employed as an electron-transporting layer. Additionally, the TPD [37] and TSPO1 [58,59] were used for hole transporting and excitonblocking layers, which ensured the balance of charge carriers in the emission layer. CrPrSBI was used as the emitter. The layer of calcium topped with a 200 nm layer of aluminium was used as the cathode.

Similarly to the PL profiles of the next film of CzPrSBI, shown in Fig. 8 a.c., the devices exhibited the structureless electroluminescence (EL) spectra (Fig. 8 a.c.) with the intensity peaks in the range of 490–504 nm. This observation demonstrates that EL resulted from the emitter itself. The relative intensity of the shoulder peaking at 630 nm increased with the increase of driving bend angle of flexible OLED (Fig. 8 c). We assign this observation to intermolecular excipter formation between the donor part of one CzPrSBI molecule and acceptor part of another one. When the flexible samples changed the angle of the bend, the intensity of the peak grew. When the angle reached 50° the intensity reverted to that of OLEDs with the glass substrates. The mechanochromic luminescence of CzPrSBI in flexible OLED is attributed to the enforced approach of donor and acceptor fragments due to mechanical impact (bending in our case) that results in the enhancement of the formation of intermolecular excipteses.

The device based on a glass substrate exhibited the best performance with maximum current efficiency, power efficiency, and external quantum efficiency (EQE) of 11.0 cd A⁻¹, 3.0 km W⁻¹, and 4.3%, Y. Dotylie st al.

Dyes and Pigewens 208 (2022) 1108-41



Fig. 7. PL spectra (a) and PL decay curves (b) of tokene solution of CaPrSBI as prepared and desuggenated by nitrogen parging during 5 min. PL spectra of the film of 95 wt% solid solution of CaPrSBI in ZEONEX recorded under air or vacuum (c) and at the different temperatures (d) in inert atmosphere. PL decay curves (e) of the film of 95 wt% solid solution of CaPrSBI in ZEONEX recorded at the different temperatures. PL and phosphorescence spectra (f) of 95 wt% solid solution of CaPrSBI in ZEONEX recorded at 77K. The phosphorescence spectrum was recorded using the delay of 1 ms after excitation.



Fig. 5. The spectra of electrolaminescence of devices recorded at the different voltages (a) and different bend angle(c); Current density-voltage and laminascevoltage, power efficiency - current density, current efficiency - current density and external quantum efficiency - current density plots for the devices (h-gbas substrate, d-flexible substrate).

Table 4

Operacteristics of OLEDs fabricated on the slass and flexible substrates.

Device substant	Vong V	Max. brighmess,ad m ⁻²	Carrent officiency,of A ⁻¹	Power efficiency.3m W ⁻¹	NQE, %	
		0.8.51	ar 1000/min. of m ⁻²			
glass	6.4	16000	11.0/9.0	3.0/1.8	4.3/	
featile	7.4	9000	26/25	0.6/0.4	0.8/	

respectively (Fig. 8, Table 4).

3. Conclusions

We synthesized and characterized the new carbazole-n-sulfobenzimide derivative, where a is (CH2)3. It showed mechanochromic thermally activated delayed fluorescence and aggregation-induced emission shift as well as tunable emission in flexible electroluminescent beterostructures. The unique property of the compound is that it comists of donor and acceptor subparts separated by non-conjugated linker that makes the system conformationally variable and supresses the common charge-transfer electronic transitions mediated by n-conjugated linkers. The only space-separated inter- and intramolecular charge-transfer excited states are thus possible. This possibility well explains the sensitivity of emission properties of the compound to aggregation and mechanical stimuli as well as sheds light on the origin of thermally activated delayed fluorescence and on bending-dependent electroluminescence of flexible light-emitting diodes. Although the efficiency of the best flexible OLED was not high, we demonstrated the approach for the design of color-tunable flexible OLEDs which can be extended onto broader variety of mechanochromic TADF emitters.

Author contribution statement

Yan Danyliv: Conceptualization, Writing - original draft, Investigutian, Khrystyna lvaniuk: Data curation, Investigation, Writing - review & editing, Visualization, Iryns Danyliv: Investigation; Dmytro-Volyniuk: Conceptualization, Writing - original druft, Investigation, Validation, Visualization; Galyna Sych: Investigation; Algirdas Lazauskas: Data caration, Methodology, Investigation; Levani Skhirtladze: Investigation; Hans Ågren: Supervision, Parmal analysis; Pavlo Stakhirs: Sapervision, Permal analysis; Notaliya Kanasah-Karmanin; Investigation; Glb Baryshnikov: Investigation, Funding acquisition, Validation, Writing - review A editing, Supervision; Juness V. Gramlevicius: Funding acquisition, Validation, Writing - review & editing. Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Data availability

Research data are presented in Supplementary information file.

Acknowledgements

This research was funded by the European Social Fund under the No 09.3.3-LMT-K-712 'Development of Competences of Scientists, other Researchers and Students through Practical Research Activities" measure (Project No 09.3.3-LMT-K-712-19-0136). This work was also supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (project no. 0121U107533 and 0121U109506). The financial support of the Marie

Twis and Plements 208 (2022) (1004)

Curis International Research Staff Exchange Scheme within FP7- Peoples EU project No. PIRSES-GA-2013-612670 is gratefully acknowledged. A.A. and G.B. thanks for support from Carl Tryggers Stiffelse (Sweden), project number CTS 21:1430. LD., P.S. and D.V. thanks for support from funds within the project of scientific cooperation program between Lithuania and Ukraine "Development of highly efficient white light-emitting diodes utilizing organic emitters with eaciplex and thermally-assisted fluorescence for lighting applications (LUW)" (grant No. S-LU-20-9) under grant agreement with the Research Council of Lithuania (LMTLT). The quantum-chemical calculations were performed with computational resources provided by the Swedish National Infrastructure for Computing (SNIC 2022/5-103) at the National Supercomputer Centre at Linköping University (NSC) partially funded by the Swedish Research Council through Grant Agreement No. 2018-05973.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi. nrg/10.1016/j.dyepig.2022.110841.

References

- (1) Son 3-J, then V, Ka F-M, Chen J-D, LI V-D, Tang J-C, Bernari advances in one Light -emitting diselbs: research smart highning wat displays. Moree Cheve, Front 2020. # 7 80 - H MI.
- (2) Shou C, Duan L. Review on phone and electrical leping renachtune inid inne in organie lighe emitting divides. J Manot Chem C 2020;8:680-311
- CR. Revegees M. Nilson II, Rokkees, ND, Dopain manufals for prized discretation. Nat 3802.65-5.
- (4) Occurrentiacia O. Organic oppositementic manifolic machanisms and applications classes for advances of the second (5) Departs H, Goachi K, Shiat K, Barnen H, Adachi C, MgNy effective organic light-
- ming dission from delayed flasererence. Namuer 2013;442(7428):234-8. [67] Yang J, Mao J, He Z. Huang Y, Liu S, Huan J, Xu J, Chi J, Aldred MP. Reviser
- emote in organic theirpacty activated delayed flassingence materials. Cham Sar Bey 2017/06/801-1016
- [7] Mei J, Leang HLC, Kusik HTK, Lam JWV, Targ ED, Appropriate-induced of
- migether we chan, and ad we wan. Chem for 2015;115(22):01718-040, [8] 11 J. Wang Y. Barydankov G. Shan S. Zhang M, Zon Q, Agran B, Sha L. Lighting up s using a robber. The Concess: 2021;127904.
- [9] Lie Y, Li X. The development of mechanologianscenic from commit story makehough and doop insight. Maner Chem Faces 2008;4:327-31. [10] Augura V, Kate T, Mechanizally Induced himiseirence charges in nislevialize
- ambline, Not Chern 2004;1-mil5-36. 1111 1 or JE, Aha-G, Shira J, Lov VE, Byu N, Optical separations of east
- charge depion is graphyon. Not Crammon 2012;3:3-9. [12] Den. P. Takola Y. Recent Advancements is and the happen of argonic cost
- DADE- and REP-service and Silaretional segaric monortals. China Anian 2 2019;1-4
- [13] Chi J. Thang K. Xu B. Theo X. Mu C. Thang Y. Lie S. No J. Betweet advances in entails, the theory Record Involution statisticals, Chem. Soc. Role 2012;41:3476-46.
- [14] Tagel S. Soki 7, Annana H. Kaungarhi K. Kauna T. Okota T. Jakon A. Ushota H. to H. Michanachennic luminoscence based on crystal co-crystal transformation mediated by a transient anterphase state. (Sens Mater 2505;28:234-4).
- [15] You F. Ding J. Wangs P. Las H. Nevert progress in the muchanochromium of actions, studentics and metal costs rans, J. Materi (3ana) C. 2016;4
- [16] Nor. M., Zhu, L., Kasi W., Wol Y., Ma D., Fan X., Husing W., Li, H., Ternary damage assurptor phosphine oxide been with persiliar high every gap for efficient line elementation and a state them Camp C 2015;3:3460-78.
 [17] Anderse JF, Nelsen HF. Avoid: midation patheory of automater 1. Carbon
- the second enhanced deduatives. J Electrochem Ser 1968;115:1159-64,
- [14] Missiler H. Charge trainpart in disardered organic photo simulation math. Phys Status Inded 1991;175:15–16. a Music Carts
- [19] Los J-H, Chen C-H, Lin & V, Los V-H, Hump T-M, Chen H-J, Vinarg J-J, Volpital D, Entrafiling R. Grandesicias JV, Wo Y-R, Lourg M K, Chie T-L, Hetdansles with a highered ones derivation as an electron-freerable bineher hort of efficient bin tooplareseer regain: Egle-entiting dishes. MS Appl Mater Interfaces 202(1) 441-10045-004.
- to SF, Minergries F. Kerkmutico of electron transfer passencies: from AMI 1201
- eskulations. J Ang Chem 2001;64(20):0553-9. Netsen M, Yaleber B Eri, Innagliov W, Tola Y. Aslovan effects an charge tra 1213 hands of chingsto-contend intervalence commanufa, 2 Am Charg Star 2001;122
- [22] Malagoli M, Reedoo JL. Donatry functional densy study of the genetictic synamics and encopeies of triphenylamine-based hole-conseparing maincake. Chem Phys. Lott 1000 127(1.9-7)

F. Datyley st al.

- [21] Askansson R, Monsels M, Sigjimura M, Sakaki E A molecular adultal study in the hule stanipure property of ceparite aniste composads. J Phys Chem A 5990(10) (20):55511–6.
- [24] Li XY, Sing J. Ho W. Ali luttic calculation for inter-resepitation every of gophase electrics transfer in organic molecule (on systems) them Phys 2010;363 2020-49.
- [25] Marca BA, Isain N. Barron masters is chantery and biology. Eachim English and 1985;811:285–223.
- [26] Marca RA, Elerron recoles merican is charactery. Theory and separations. Rev and Proc. Invit. 40, 2019.
- [27] Marcus RA. On the theory of sublation-reduction reactions involving decrement transfer. 1. 2 Chart Phys 1056:241066-78.
 [28] Harts SS. Adiabatic rare processes at electrodes. 1. Energy-Charge relationships.
- J Chem Phys 1958;28:963–75. [24] Trach NS, Adabasir theory of outer sphere electron-tracinly reactions in solution Trace Farming line 1961;57:577–60.
- Trans. Faradap line 1960;537:579-400.
 [204] Borlin TA, Handhisum GR, Rampin P, Ramne HA, Michil J. Charge hopping in molecular when an assignment of decimentermatic reactions. J Way Chem A 2020;
- (D7:59010-80).
 (PD) Yun A, W Y, Li Q, Yu G, Liu Y, Bhaat Z. Jathonical current transports of electrons and balance in situal-based compounds - a theoretical study. J Phys. Chem A 2006;1111
- [32] Yang X, Li Q, Shou Z. Theoretical modelling of carrier transports in molecular anticonstructive molecular design of urplicinghaniae datase spinors.
- [33] Massan-datalogy 2007/18-624029-25, [34] Lin X, Lin Y, Zheng Y. Charge transfer including of coefficient induced limits derived yet normal mode and bond length mission in analysis. Cham Way Lim. 2016;445:40-6.
- [34] Va H, Liu X, Haang J-D. A DPT study on the electronic structures and comburing properties of televise and to derivatives. In organic field-effort transitions. Sol Rep 2017;7:331.
- [15] Karasah Sarmania HN, Baryuhushow G, Kakka A, Saykura D, Agera H, Minaw B. Impact of node-take and pecking structure on the charge transport properties of heater (Noncolment). J Janes Control Coll., 5(1):199.
- [36] Yoon S-H, Li A, Yang J, Dwog W-Q, Han S-J, Goldwert H WA. First principles investigation of anistropic hole multilities in segmine anniouslattors. J Phys Chem 9 2009;113:8813–9.
- [37] Bruncholg Bh, Lagos J, Werene MD, Sumi N. A sumitassical incommer of electron-exchange metricul. Application in the Remaposite(ID)-bioacapulate (ED) openia. J Am Chem Rev 1987;3(2):18):5794–874.
- [20] Hestin WD, Satin S, Electron reaction in continued phases. Acres Rev Phys. Chem. 1984;32:437–49.
- [24] Zhang MJ, Chui S, Zhan G-J. ROUDV derivatives as pergenermention-discuss: Journer effect on contine mobility. Dig Terrents 2012;13:215–21.
- [40] Wong K T, Chen Y-M, Lin V T, So H-C, Wu C C. Non-undegated hybrid of nationals and Bacenter: a corrol bost material for bigHy efficient green and red phospharescene (EED). Org Lett 2005;7(24):5341-4.
- [H1] Advacon GE. Sportroscopic trady of rarbands by photometerials. J Phys Chem. 1079;79(15):1513-21.
- [42] Kim H-B, Kim J-J. A simple method to measure intermedievalar charge-transfer absorption of organic films. On Kelmannico C, Barton A, Boyes MR, Dias HE, 420 Junitor V, Dars P, Teinson D, McChammer C, Barton A, Boyes MR, Dias HE,
- [43] Jasker V, Bars P, Grover D, McGamares C, Bartes J, Bryer MR, Dias BR, Workman AP, Highly officient TADF OLELIC bow the station from interaction.

Dyes and Pigewess 208 (2022) 131841

controls both the started stars species and electrical properties of the devices to achieve area (100% adjuty for evening softlage offlow er). All Proceedings 2019;524

- [44] Trajaman H, Hu D G, Maringonias G, Char HR, Inith MA, Songer TM. Thermally activated delayed flavoracenae and aggregation induced emission with throughspace charge country. J Am Chem Rev 2017;120(13):10999-1000.
 [45] Mana C-K, Hukh J G, Xin J-M, Char J J. Bertower resolute and emission provins of
- [95] Moore C-K, Hoh, J-A, Kim J-M, Kim J-J. Elischwaier mechanic and ensures process of method charge manufactures in onlide. (Jhon Money 2018;39(16):5648-54.
- [46] D. K. Racychildov G. Dong C. Rus Y. Wa R. Zhan Y. Agona M. Zhu L. A threedimensional concentric consing incomergy on antinolecular fluorescence chernelity activated deleged Systematic dual standard. Nat Commun. 2019;10:721.
- [47] Diar Hi, Warriss of thermal essisted delayed flavoreness in bias argume emirrors with large singlet-triplet energy gap. Phil Tunas R Soc A 2015;272:20140447.
 [40] Ledwar P, Meryka R, Boniak R, Felluzhia B, Maryniak N, Stalibirs F.
- Burydaikav G, Minaes W, Agrau E. The effort of molecular structure on the properties of galaxies, based norice sites for OLEII applications Dyn. Fight 2020, 172 (1997).
- [44] Sama M, Wang K-T. Exclusive: an intermalization charge-transfer approach for UADI: AUX Appl Mater Interfaces 2010;110(20):14279-204.
- [50] Rowata D, Koslan G, Jaroman E, Kastantandes E, Pathya V, Bohranse D, Advances P, Kastandan E. Different RDC rates in heatigtpylifilite-based TADP interpretation and their multiculines for administry processed OLDDs. Dyre Physics 2005, 102–108 (19).
- [51] Yaan W, Shang H, Zhang X, Gao X, Jun N, Wao S, Tao Y. The electron inductive effect of CF₂ on perce-corbanic mentioning blue emirrent trade off hereisen rolor parity and hardware efficiency in TADE OLDIN. Dyne Physicant 2018;104:111–7.
- [52] Tradinishie K, Sebria A, Norsepidora L, Tarke M, Gazantkie M, Yolyniak D, Bestikotayi O, Groadychies JV, Midaev A, Grifborda R, Frenzyls S, All-argune hat interception crossing assisted emplotes exhibiting sub-merosecond thermality associated adopted Recommends of Mater Union C 4101.9 (4):33–41.
- [53] Bastzia M, Wehnzell M, Pekholyis K, Lynyv R, Velysiak D, Tozkevicine A, Kenzkime R, Ehuelak M, Grandesinia JV. J Cay Chem.2022;07(6):4640–50.
- [54] Lee J-H, Leen D-S, Kim J-J. High performance rep-entiting organic light-centring dilutus with coppur lishd-doped hale capeting layer. Org Electron 2008;5(5): 805–6.
- [55] Horts Z, Stalifors P, Charpak V, Yadyuyuk D, Vozopak L, Gartedyk V, Teatt B. Effect of Haltanes of Cal have injection layer on properties of organic light emitting dialos. Phys Lett Pol 2012;45:17.
- [56] Storg Q, Stor Y, Wang J, Li Y, Wang H, Jia B. Istrative-mander layer grow phosphorecourt (ILD) based on LiP-deped (PRII: as electronic transport byter for improving efficiency and operational lifetime. Synth Net 2012;15(2):40:208–401.
- [57] Xiahta Xi, Marahinin T, Volyvink D, Iromink K, Turyk P, Sadhira P, Sanasteritian JV, Manhama AV. Despitate high-relations p 713, 03401 using pore and metricophygamel symmetryphenyllowanes and technolic decisations as analytic metrics. Unline University 2013;201342 (2013).
- and hunt. J Phys. (Devin Lett. 2017) 6291 (1199-205.
 Ban, JW, Bank, JY, Kim, K-H, Habi S-K, Koon S-R, Kim Y-H, Kim J-J. Azonilani-Asonic Biomatily activated delayof. *Economersion matterns for blass segment*. Igfic: weitring diades. J Marco Theore 9, 2405 (2018) 2018.
- [54] Tauti SS, Leo JT, Informer processed high efficiency blue and white phospharmers or organic light-entring diabet using a high relative energy a section blacking layer. Org Electron 2011;12:05:12:05-7.

4. Jatautiene, E., Simokaitiene, J., Sych, G., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Fitio, V., Petrovska, H., Savaryn, V., Nastishin, Y., & Grazulevicius, J. V. (2021). Adjustment of electronic and emissive properties of indolo-carbazoles for non-doped OLEDs and cholesteric liquid crystal lasers. Applied Materials Today, 24, 101121. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101121 (Scopus, Q1). результати представлені в розділі 6)

Applied Materials Today 34 (2021) 001(2)



Adjustment of electronic and emissive properties of indolocarbazoles for non-doped OLEDs and cholesteric liquid crystal lasers

Egle Jatautiene⁴, Jurate Simokaitiene⁴, Galyna Sych^{4,1}, Dmytro Volyniuk⁴, Khrystyna Ivaniuk^a, Pavlo Stakhira^b, Volodymyr Fitio^b, Halyna Petrovska^b, Viktoriya Savaryn^c, Yuriy Nastishin^d, Juozas V. Grazulevicius^{2,4}

*Department of Polymer Chemistry and Schnelsey, Keanas University of Technology, K. Baruanko St. 58, Rasson SH21, Lithumia *Department of Electronic Devices, Lviv Polyinchnic National University: 5. Banderie St. 12, Lviv 78013, Cleanin *Department of Physics and Mathematics, Stepan Gelythipi National Delowrity of Ventimery Medicine and Biotechnologies, Pekarska St. 50, Driv 79010, ⁴ Hetman Petro Saluidachnyi Notionol Army Academy, Hennes of Matidan St. 32, Lete 79012, Ulmaine

ARTICLE INFO

Article Intery: Received 16 April 2021 Revised 24 June 2021 Accepted 12 July 2021

Reywords Cholesteric liquid crystal Later Organic light wraiting diods Aggregation induced Inisias enhanceme Indolo[3,2-b]carhatole

ABSTRACT

Derivatives of indolo[3,2-b]carbazole containing differently substituted triphenyl ethenyl moieties were synthesized and characterized as multifunctional materials for optoelectronic devices. A structure properties relationship of the compounds was studied. Alteration of the substituents of triphenyl etheryl moiety (H-, Ph-, CN-) afforded to modify thermal, photophysical and charge-transporting properties of the compounds. The synthesized compounds demonstrated high thermal stability with the 5% weight loss temperatures reaching 453 °C. Indolo[3,2-b]carbazoles mono- and disubstituted with tetraphenyl ethenyl groups exhibited polymorphism with two melting peaks at 211/216 °C and 236/245 °C, respectively. Mod-ification of the substitution pattern resulted in the changes of emission of the solid films from blue centerred at 471 nm to yellow peaking at 583 nm. Addition of the tetraphenylethylene and triphenyl acrylonitrile fragments resulted in aggregation induced emission (AIE) or aggregation enhanced emission (AEE). The solutions of AIE/AEE-active compounds exhibited low photoluminescence quantum yields which did not reach 1%, while the solid films demonstrated the highly boosted values of 23-35%. Hole mobilities of ca. 10⁻³ cm²/V × s were observed for tri(tetra)phenyl ethenyl substituted indolo[3,2-b]carbazoles core pounds. The compounds containing acrylomitrile mostelies exhibited hipolar charge transport with drift mobilities of ca. 10⁻⁵ cm²/V × s. The synthesized compounds showed promising electroluminescent properties as fluorescent emitters. OLEDs containing these emitters showed maximum external fluorescent quantum efficiency up to 3.0% and maximum brightness up to 18 800 cd/m². They also demonstrated lasing properties. Using the most promising compound dissolved in cholesteric liquid crystal, laser beam at 515 nm with full width at half maximum of ca. 3.5 nm was generated.

© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Organic *m*-conjugated compounds have found application in variety of from medical sciences [1,2] to optoelectronic devices such as organic light emitting diodes (OLEDs) [3-6] and organic lasers [7]. One approach to enhance the solid-state fluorescence is the incorporation of rotating, propeller-shape or non-symmetrical groups into molecular structure [8-10]. Such modification allows to induce aggregation induced emission (AIE) or aggregation enhanced emission (AIE).

1 Present address: University Greechle Alpes, CNRS, CEA, IREG-SyMMES, 18000 ble, France.

https://doi.org/10.00168.apret.2021.001127 2052-9407/@ 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Recently, considerable effort has been paid to the development of organic lasers using the mirrorless principle of optical feedback [11]. Laser generation in a cholesteric liquid crystal (ChLC) is a representative example of mirrorless resonant light amplification in self-organized photonic crystals (PCs). The optical transmission (reflection) spectrum of a PCs contains a spectral region, i.e., the photon band gap (PBG), in which some light modes are reflected back, thereby being forbidden for transmission. The corresponding spectral range is called the selective reflective band and the periodic structures employed for the formation of optical feedback are called Bragg mirrors [12]. Concerning the regime of selective light reflection, it is worth of noting that a PCs is a medium with the distributed feedback rather than an ordinary mirror. In other words, within the structure of the PCs, the light wave is multiply reflected forming a quasi-standing

^{*} Corresponding author.

F-mail address: jonates guard Firm R (J.V. Grandevicies).

E. Jatastiene, J. Simokaitiene, G. Sych et al.

Applied Materials Today 24 (2021) 101123



Scheme 1. Synthesis of derivatives of indelo[1,2-b]carbasole

Table 1

wave which leaks backward, and thus is selectively reflected [11].

In this work we demonstrate the synthesis and the structureproperties relationship of new derivatives of indolo[3,2-b]carbazole substituted with the multiphenyl ethenyl groups as efficient emitters towards optoelectronic applications such as non-doped OLEDs and ChLC lasers. Indolo[3,2-b]carbazole moiety was chosen as the main core of the compounds due to its electron-donating abilities and rigidity [13,14]. Derivatives of indolo[3,2-b]carbazole were previously widely used as active organic semiconductors of field-effect transistors showing higher hole mobilities than 10^{-2} cm²/V × s [15-19]. Because of their good hole-injecting and hole-transporting properties, derivatives of indolo[3,2-b]carbazole show good performances in OLEDs as hole-transporting materials [20]. When their electron-injecting ability is well adjusted attaching electronaccepting units, indolo[3,2-b]carbazoles can be used as OLED hosts for phosphorescent emitters [21]. However, indolo[3,2-b]carbazoles as emitters were rarely used apparently because of the aggregation induced quenching (AIQ) of their emission in solid state caused by intermolecular interactions of planar molecules. When appropriate host is used, indolo[3,2-b]carbazole derivatives showed relatively good performance in fluorescent blue OLEDs which exhibited external quantum efficiencies of up to 2.64 % [22]. Apparently because of AIQ, these derivatives were not used for doping-free OLEDs. Derivatives of indolo[3,2-b]carbazole appropriately modified by acceptor units demonstrated thermally activated delayed fluorescence (TADF) and good performances in doped TADF OLEDs [23,24]. However, delayed fluorescence with long emission lifetimes are not appropriate for laser applications. It can be predicted that further adjustment of electronic and emissive properties of indolocarbazoles may significantly broaden their applications as emitters including emitters for non-doped OLEDs and lasers.

Taking into account the planarity of indolo[3,2-b]carbazole moiety, the triphenyl/tetraphenyl or triphenyl acrylonitrile rotors were linked to nitrogen atoms of indolo[3,2-b]carbazole units with aim to prevent or reduce aggregation caused quenching of emission and to ensure highly efficient solid-state fluorescence in this work. Variation of the substituents of triphenyl ethenyl group (H-, Ph-, CN-) allowed to tune the properties of the target compounds. The synthesized compounds were exploited as emitters in OLEDs as well as a dye for the fabrication of cholesteric liquid crystal laser.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis

The synthesis of new derivatives of indolo[3,2-b]carbazole is depicted at Scheme 1 (see SI for the procedures). Compounds 1b, 2b

Thermal	characteristics	of the	derivatives	of	indolo[3,2
bjcarban	ole.				

Compound	T _m , C	T*C	$T_{\rm em}/C$	$T_{\rm effer}/C$
1a -	244	97	-	422
1b	192	75	-	355
2a	211, 216	143	-	453
2b	236, 245	106	-	377
3a	277	136		425
3b	225	100	216	379

 $T_{\rm m}$ is the melting point; $T_{\rm g}$ is the glass transition temperature; $T_{\rm d, HI}$ is the crystallization temperature; $T_{\rm d, HI}$ is the 53 weight loss temperature

and 3b were synthesized by Buchwald Hartwig coupling-reactions of one NH-group of indolo[3,2-b]carbazole derivative and halogenated triphenylethylene derivatives followed by alkylation reactions of the second NH- group. Compounds 1b, 2b and 3b were obtained in high yields of 79%, 87% and 84%, respectively. The disubstituted derivatives (1a, 2a and 3a) were obtained with high yields of 82%, 85%, 80%, respectively, by single-step Buchwald-Hartwig di-substitution reactions between 6-pentyl-5,11-dihydroindolo[3,2b]carbazole and the corresponding brominated triphenylethylene derivative. The structures of the target compounds were confirmed by mass spectrometry, ¹H and ¹²C NMR spectroscopy.

2.2. Thermal properties

The thermal transitions of the derivatives of indolo[3,2b]carbazole were investigated by thermogravimetric analyzes (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) methods under nitrogen atmosphere (Fig. 1a, b). The compounds demonstrated high thermal stability with 5% weight loss temperatures (T_{d-5%}) ranging from 355 °C to 453 °C (Table 1). TGA analyzes revealed that compounds 1b, 2b and 3b with single triphenyl ethenyl (TPE) fragment exhibited lower 5%-weight loss temperatures than the corresponding compounds with two triphenyl ethenyl units (1a, 2a and 3a). Higher by more than 420 °C of 5 % weight loss temperatures di-TPE-substituted compounds (1a, 2a and 3a) relative to corresponding values of 1b, 2b and 3b can be explained by stronger molecular interactions owing to the larger size of the molecules of 1a, 2a and 3a, T_{d-51} values of compounds 1a, 2a and 3a are higher in comparison to those of the previously published derivatives of indolo[3,2-b]carbazole used as hole-transporting materials in fieldeffect transistors [15,16]. It should be noted that di-TPE-substituted indolo[3,2-b]carbazoles (1a, 2a and 3a) and mono-TPE-substituted ones (1b, 2b and 3b) showed the different shapes of TGA curves with two or one degradation steps, respectively. This observation can apparently be attributed to the different weight loss processes,

Applied Materials Today 24 (2021) 101121





Fig. 1. TGA (a) and DSC (b) curves of the derivatives of indolo[3,2-b]carbazole.

caused by degradation or sublimation/evaporation of compounds under high temperatures.

After synthesis, all the compounds, except compound 2a, were isolated as crystalline substances. Thus, endothermic melting signals in the range of 192–277 °C were recorded in their DSC theimograms during the first heating scans (Fig. 1b, Table 1). Compound 2a exhibited glass transition at the temperature of 143 °C during the first heating scan. Compounds 2a and 2b containing tetraphenylethylene fragments 2a and 2b exhibited polymorphism with two melting peaks at 211, 216 °C and 236, 245 °C, respectively.

In the cooling scans, the samples did not display crystallization, and in the following second heating scans, they showed glass transitions (T_g) in the temperature range of 75–143 °C. T_g values of the compounds also depended on the size of the molecules. Compounds with two TPE substituents were found to have higher T_g than compounds with the single TPE moiety. Compound 3b in the second heating scan experienced crystallization at 216 °C with the further molting, apparently, due to the lower morphological stability of the molecular glass.

2.3. Electrochemical and photoelectrical properties

Electrochemical properties of the compounds were studied by cyclic voltammetry (CV). Cyclic voltammograms of compounds are depicted at Fig. 2. The data are collected in Table 2. For compounds 1a,b and 2a,b, which do not contain any strong electron-accepting groups, only reversible exidation processes were detected. Meanwhile, compounds 3a and 3b containing electron accepting cyano groups experienced the reversible oxidation-reduction processes. The onsets of oxidation wave for compounds 3a and 3b were recorded at 0.46 V and 0.39 V, while the onsets of reductions were observed at -1.89 V and -1.87 V, respectively. The shapes of the CV curves of 3a and 3b remained unchanged after several cycles. This observation shows formation of both stable radical cations and radical anions. Ionization potentials (IPcv) and electron affinities (EA_{CV}) were estimated from the onsets of the first oxidation and reduction waves. The IPCV values were found to be close for all the studied compounds and varied in the short range of 5.13-5.26 eV. The EA_{CV} values obtained for compounds 3a and 3b were of 2.91 eV and 2.93 eV, respectively. Ionization potentials (IPps) of vacuum deposited solid samples of the studied derivatives of indolo[3,2-b]carbazole were also estimated by the photoelectron emission spectrometry (Fig. S1). The IPPE values were also found to be close. They ranged from 5.48 to 5.65 eV.

The obtained IP_{PE} values obtained by photoelectron emission spectrometry were found to be higher by more than 0.3 eV in comparison to IP_{CV} values obtained by C. Such a difference can be attributed to the effect of intermolecular interactions in the solid state of the samples used for photoelectron emission meaE. Jatastiene, J. Simokaitiene, G. Sych et al.

Applied Materials Today 34 (2021) 101121



Fig. 2. Cyclic voltammograms of dilute dichloromethane (0.1 M) solutions of the derivatives of indolo[3,2-b] carbazole

Table 2

Electrochemical and photoelectrical characteristics of the derivatives of indolo[3,3-b]carbarole.

Compound	Emerica, V	Entering V	Ba, eV	$\mathbf{P}_{\mathrm{Pl}}, \mathrm{eV}$	$(E_{i})^{\mathrm{opt}}, \mathrm{eV}$	EA _{co} /EA _{co} ,eV	HOMO/LUMO/V	Lighter all
La Contra de la Co	0.38	-	5.18	5.53	2.90	2.63	-4.73/-1.50	3.23
16	0.33		5,13	5,48	2.86	2.62	-4.71/-1.42	1.29
2.5	0.39	-	5,19	5.55	2.95	2,60	-4,76]-1,37	3.39
35	0.34	-	5.14	5.49	2.59	2,60	-4,70(-1,34	1.36
la la	0.46	-1.59	5.26	5.65	2.67	2.98 / 2.91	-4.84(-2.14	2.70
36	0.39	-1.57	5,19	5.54	2.64	2,90 / 2,93	-4.90[-2.00	2.90

 $E^{max}_{mi}E^{max}_{mi}$ are the oxidation/reduction potentials estimated as the onsets of the first wave of oxidation/reduction processes $\mathbb{P}_m[EA_{rel}]$ is the ionization potential/electron affinity calculated using equation $\mathbb{P}_{mi} = 4.8 + E^{max}_{mi}/[EA_{rel} = 4.8 + E^{max}_{mi}]$. Pre is the ionization potential obtained by photoelectron emission spectroscopy; \mathbb{E}_2^{spi} is the optical band-gap calculated by the formula $\mathbb{E}_{pri} = 1240/a_{abs,max}$: \mathbb{E}_{q_1} is the electron calculated using the formula $\mathbb{E}_{q_2} = \mathbb{E}_{p_1} - \mathbb{E}_{q_2}^{spi}$, HOMO/LUMO – are the theoretically obtained energy values, $\mathbb{E}_{q_1}^{trime}$ is the theoretically calculated energy hand gap determined using BEXP[G-11G (d, p) basis set.

surements. Compounds 1b, 2b and 3b with single TPE fragments possessed lower IP_{CV} and IP_{PE} values than the corresponding bisubstituted analogues (1a, 2a, 3a). Electron affinities (EA_{EP}) estimated using IP_{PE} values were found to be in the range of 2.60– 2.98 eV.

2.4. Theoretical calculations

For the deeper investigation of the structure-properties relationship of the derivatives of indolo[3,2-b]carbazole, theoretical calculations were performed with Gaussian 16 program. The optimized geometries and molecular orbital distributions in the electronic ground state were obtained using the B3LYP/6-31G (d, p) basis set in vacuum. All the molecules adopted conformation with planar indolocarbazole fragments and the propeller-shaped triphenylethylene moieties (Fig. 3). The twisted geometry affected the distribution and thus spatial separation between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). For all the compounds HOMOs mainly were localized on the indolo[3,2-b]carbazole moiety and pentyl groups due to its electron-donating abilities and slightly spread on triphenviethwlene fragment, LUMOs were mostly distributed over the tri/tetraphenylethylene unit (for 1a,b and 2a,b) or over triphenyl acrylonitrile moiety (for 3a and 3b) and slightly spreaded on indolo[3,2-b]carbazole moiety. The decreased LUMO distribution on indolo[3,2-b]carbazole moiety in-case of compounds 3a and 3b can be explained by the presence of electron-accepting cyano group attached to triphenyl ethenyl moiety. The HOMO-LUMO separation supports and explains the CT properties of compounds. The theoretically calculated HOMO values of the compounds were found to be close and ranged from -4.70 to -4.84 eV (Table 2). The theoretically calculated LUMO values varied due to the presence of different N-substituents. Thus, compounds with tetraphenylethenyl fragments (2a and 2b) showed the highest LUMO values of -1.37 and -1.34 eV, while compounds containing cyano groups (3a and 3b) exhibited the lowest LUMO values of 2.14 and 2.00 eV, respectively. The theoretical band-gap values were found to be in correlation with the experimental data (Table 2). The band-gap of compounds with tri- and tetra- phenylethylene fragments (1a, b and 2a, b) were found in the close range of 3.23-3.39 eV. Their congeners 3a and 3b with the strong electron-deficient cyano-groups were characterized with lower theoretical band-gap values of 2.7 and 2.8 eV, respectively.

2.5. Photophysical properties

UV-vis spectra of the THF solutions of the synthesized derivatives of indolo[3,2-b]carbazole are shown in Fig. S2. The photoluminescence (PL) spectra of the dilute toluene, THF, DMF solutions along with the PL spectra of the neat films of the synthesized compounds are depicted in Fig. 4. The corresponding photophysical characteristics of the compounds are summarized in Table 3. The absorption profiles of the dilute solutions of the compounds with TPE substituents in THF are similar and correspond to the local excitation of the 6-pentyl-5,11-dihydroindolo[3,2-b]carbazole unit [25] with absorption bands localized at 220–450 nm. The

262



Fig. 1. The optimized molecular geometries and molecular orbital distributions (HOMD, LLMO) of the compounds obtained using R1039/6-31G (d, p) basis set in vacuum.

Compound	Art. Harristen	Are on the	An. internet	Are monthly	T1/T2.ml III.	T 1 1 1, the D.	Pres. S.	. Page 1	Page 1
La :	548	499	415, 443/468	471	3.82 (1001)	1.75 (675)/5.88 (335)	35	9	61
12	567	514	420, 445,472	-678	4.91 (1000)	5.42 (115)/108.85 (895)	40	9	77
2.a	414, 429, 583	415, 439, 523	415, 440, 500	495	0.47 (853)/6.16 (151)	2.70 (57%)/6.42 (42%)	-T	15	62
210	421, 445, 904	420 440, 535	421, 445, 496	498	0.37 (929)/5.79 (89)	1.92 (651)(6.86 (153)	-T.	23	- 64
la -	390, 414, 694	663	577	581	0.40 (911)/0.95 (90)	9,31 (741)(27.57 (263))	- 1 R	29	- 40
36	421, 444, 706	420, 442, 681	419, 442, 598	583	0.40 (9020)4.81 (45)	11.08 (715)(36.64 (295))	= 1	27	34

 $\lambda_{H_1,M_2}^{-1}\lambda_{H_1,M_2}^{-1}$, λ_{H_1,M_2}^{-1} is the wavelength of the emission maximum of the tokene/THFJDMF solutions; λ_{H_1,M_2}^{-1} is the maximum survival of the solid films; $\tau_1/\tau_{1,M_2}^{-1}$ and $\tau_1/\tau_{2,M_2}^{-1}$ fill betwee solutions and solid films (The decay curves were well-fitted with residual values of 0.965–1.247). Over, $\Phi_{M_2}^{-1}$ and $\Phi_{M_2}^{-1}$ are the photokanimetomore quantum yields of the THF solutions, colid films and guere(1 wt.X)-hast solid values with Zenseck as the host;

lowest energy band observed at 350–450 nm is typical for the derivatives of indolo[3,2-b]carbazole and corresponds to the π - π ^{*} electronic transitions from H0M0 to LUM0. The nature of the substituent at TPE (H-, Ph-, CN-) had a minor effect on the shape and position of absorption spectra of the compounds. However, the edge of the absorption spectra of compounds 3a and 3b were red-shifted in respect to the spectra of compounds 1a,b and 2a,b. The prolonged tail in the UV-vis spectra of 3a and 3b can be attributed to the presence of electron-withdrawing cyanogroups, which enhance intramolecular charge transfer (CT) from indolo[3,2-b]carbazole fragment to 2,3,3-triphenylacrylonitrile moiety.

PL spectra of the solutions of the compounds in solvents of different polarities (toluene, THF and DMF) were recorded to estimate the solvatochromic properties (Fig. 4). The emission spectra of the solution of indolo[3,2-b]carbazole (ICZ) of the dilute THF solution are added to the graphs for the comparison. The compounds exhibited multiple emission hands. The hands in the region of 370–470 nm are attributed to the emission of locally excited (LE) indolo[3,2-b]carbazole fragment, while the emission hands. E. Jatautiene, J. Simokaitiene, G. Sych et al.

Applied Materials Today 34 (2021) 101121



Fig. 4. PL spectra of dilute tolurne/THF/DMF solutions and of solid films of the derivatives of indelo[1,2-b]carbarole (2_{rm} = 150 nm) (multiplied band by 20 marked as "assened").

in low-energy region originate from the intramolecular CT states. The bands at high energy region of the LE states of indolo[3,2b]carbazole fragment were not sensitive to the solvent polarity. Meanwhile, the low-energy emission bands of the compounds became broaden and gradually red-shifted with the increasing of the solvent polarity from that toluene to that of highly polar DMF. This observation confirms the CT excited state character of the lowenergy emission. Compounds containing triphenyl ethenyl moieties (1a,b) and tetraphenyl ethenyl units (2a,b) displayed similar solvatochromic behavior, while CN-containing compounds (3a,b) showed the most significant bathochromic shifts of CT bands of the solutions changing the solvents from toluene to DMF. Incorporation of Ph- or CN- groups affected the PL of solutions of the derivatives of indolo[3,2-b]carbazole. Due to the enhanced conjugation by additional phenyl ring, CT emission peaks of compounds 2a,b were red-shifted for more than 20 nm with respect to those of compounds 1a,b. Similarly, attachment of the highly electron-deficient CN-group to triphenyl ethenyl moieties of 3a and 3b resulted in the most bathochromically shifted CT emission bands. Analyzes of PL spectra of the thin films revealed the similar observations (Fig. 4, Table 31

The CT-bands dominated in PL spectra of the solid samples. This observation can be explained by the effect of aggregation induced emission enhancement. The attachment of additional substituent to the triphenyl ethylene fragments of the molecules affected the PL spectra of the solid samples of the compounds. Compounds 1a and 1b showed blue emission with the peaks at 471 and 478 nm. Compounds 2a and 2b exhibited sky blue emission peaked at 495 and at 498 nm. Compounds 3a and 3b showed yellow emission with peaks at 581 and 583 nm, respectively. CN-containing compounds (3a and 3b) showed the most significant bathochromic shifts of CT bands of the solutions upon changing the solvents from toluene to DMF. In addition to the CT band, LE bands can be also recognized for compounds 3a and 3b. Different ratios of intensities of CT and LE bands were observed for the different solutions of compounds 3a and 3b similarly to those of the other compounds studied. The same was observed for the solution of compound 3b in DMF. Thus, CT and LE peaks could be recognized for the solution of compound 3b in DMF. It should be noted that emission intensity

of the CT band of the solution of compound 3b in DMF is very low due to the polarity effect. As a result, this CT band is practically not seen at given normalization of PL spectrum shown in Fig. 4. To clearly demonstrate that CT band of the solution of compound 3b in DMF was also observed, we used additional zooming (multiplied by 20 (marked as zoomed)) for this spectrum in Fig. 4.

The PL lifetimes of the toluene solutions and solid films of the compounds were found to be in the range of nanoseconds indicating that the nature of emission was promot fluorescence (Fig. S3a). Single-exponential PL decays with the lifetimes of (r) of 3.9 and 4.9 ns were recorded for the toluene solutions of compounds 1a and 1b, respectively (Table 3). This observation allows to conclude that emission of 1a and 1b in toluene mainly results from emissive recombination of LE excitons formed within indolo[3,2-b]carbazole fragment. The other compounds (2a, 2b, 3a and 3b) were practically non-emissive in solutions (including toluene solutions) due to the AEE properties which will be discussed below. As a result, non-radiative exciton recombination (very weak emissive intensities seen as differences between the instrument response and PL decays) caused bi-exponential PL decays of the solutions of 2a, 2b, 3a and 3b in toluene with very fast first time component (r_1). The given in Table 3 values of r1 cannot be attributed to emissive processes (rather to non-emissive ones). Meanwhile, the values of r2 are in the same time range as those of r observed for toluene solutions of 1a and 1b which also may be attributed to LE emission of indolo[3,2-b]carbazole fragment. The films of the compounds were characterized by double exponential PL decays. Both PL lifetimes τ_1 and τ_2 characterize emissive processes of the compounds in solid state, i.e., emissive recombination of LE and CT excitons, respectively. For solid samples, PL decays (overlapping of LE and CT emission) are to great extent dependent on the intermolecular interactions (aggregate formation). The different PL decays were recorded for the solid solutions with the different concentrations of guest in inert low-polarity Zeonex® dielectric constant of which is of 2.3 [26] (Fig. 53b).

Dilute THF solutions of compounds 1a and 1b exhibited high photoluminescence quantum yields (PLQY) of 35 and 43%, respectively. PLQY of solid films for both the compounds were found to be only 9% (Table 3). This observation can be attributed to the E. Jotautiene, J. Simokaitiene, C. Sych et al.

Applied Materials Today 34 (2021) 10121



Fig. 5. (a) PL spectra of La, 2a and 2a dispersed in the mixtures of THF and water with different water fraction and (b) fluorescence intensity vs water concentration.

concentration quenching which occurred due to the π - π stacking interactions between the adjacent aromatic moieties in the solid state. Thus, compounds 1a and 1b, which are emissive in good solutions, are characterized by AEE (Figs. 5, 54). The other compound studied, i.e., 2a,b and 3a,b exhibited the reverse behavior. The PLQY values of the dilute THF solutions of compounds 2a,b and 3a,b were found to be lower than 1%. However, in the solid state, compounds 2a,b and 3a,b exhibited PLQY of 35, 23% and 29, 27%, respectively. Thus, the compounds 2a, 2b, 3a, and 3b, which are completely not emissive in good solutions, are characterized by AIE (Figs. 5, 54). The presence of additional groups (Ph or CN) attached to the triphenyl ethenyl fragment in the structures of compounds 2a,b and 3a,b, resulted in the restriction of the rotational freedom in the solid state. Indication of AEE for compounds 1a and 1b was also detected as it will be discussed below. To demonstrate that the restriction of the rotational freedom in the solid state of the compounds leads to the enhancement of emission intensity, we additionally investigated their solid-state solutions selecting the different concentrations of guests in inert low-polarity host Zeonex®. As it was expected, higher PLQY values (up to 77% (Table 3)) were obtained for the solid solutions in comparison to those of liquid solutions due to the restriction of the rotational freedom in highly rigid host (Zeonex®) used. This observation demonstrates potential of the compounds as emitters.

To investigate the AIE/AEE properties, compounds were dispersed in the mixtures of THF and water with the different ratio of solvents (Figs. 5, S4). The emission intensity of the dispersion of 1a in the solvent mixture with 90% water fraction is higher than that of THF solution, suggesting that it features AEE. Moreover, the increase of PL intensity of the dispersions of compounds 1a and 1b was clearly seen at water fractions higher than 50% (Figs. 5, S4). This observation proves AEE of compounds 1a and 1b. At high water fractions (80/90%), the relative decrease of PL intensity of the dispersions of compounds 1a and 1b in THF/water mixtures was observed. This observation is not related to aggregation induced quenching of their emission. It can be attributed to the formation of aggregates with big sizes which precipitated in the quartz cuvette resulting in the formation of heterogeneous dispersions in THF/water mixtures and decrease of PL intensities.

The slight decrease of PL intensity starting from water fraction of 60% can be explained by the polarity of the media. With the increase of water fractions in the dispersions of compounds 2a,b and 3a,b the position of the PL maxima bathochromically shifted, however, intensity did not change significantly. Such a behavior can be attributed to the ICT which manifested with the increase of polarity of the mixtures with the addition of water. Furthermore, the emission intensity significantly boosted and the blueshift of PL occurred when water fraction reached the values of 50% for the dispersions of 2a, 2b, 3a and 70% for the dispersion of 3b as a result of the aggregate formation. With the addition of water up to 80-90%, the PL intensity of the dispersions dramatically increased, and a notable blue shift of the emission spectra was observed due to the predomination of AIE over ICT. Such properties of compounds 2a, 2b, 3a and 3b, thus weak emission in solutions and strong emission when their aggregates are formed, have

E. Jatautiene, J. Simokaitiene, G. Sych et al.

Applied Materials Today 24 (2021) 101121



Fig. 6. Normalized PL spectra of solid solutions with different concentration of the derivatives of indolo[3,2-b]carbazole in Zeonex® ($\lambda_m = 250$ nm). Insets show photo of the samples under UV excitation.

potential for many novel applications including bio-imaging and chemo-sensing [27].

To investigate effect of formation of the different aggregates on emission properties of the developed derivatives of indolo[3,2blcarbazole in more details, their solid-state solutions were studied selecting different concentrations of guest in the inert lowpolararity host Zeonex® dielectric constant of which is 2.3. At low guest concentration of 1 wt.%, compounds 1a, 2a, 1b, 2b showed vibronically structured PL spectra with LE character of ICZ unit affected by the different substituents. Since no influence of intermolecular interactions is possible, their emission properties are affected by the low polarity and high rigidity of the host (Zeonex®). As a result, the higher PLQY values reaching 77% were obtained for low-concentration solid solutions of the compounds in Zeonex® in comparison to the corresponding PLQYs of THF solutions and doping-free films (Table 3). With increasing concentration of guest, formation of aggregates is evidenced by appearance of low-energy non-structured band with CT character in their PL spectra which are very similar to PL spectra of doping-free films (marked as 100% in Fig. 6). The different ratios of intensities of LE and CT bands were observed at the different concentrations of compounds 1a, 2a, 1b, 2b. This observation can be mainly attributed to the different sizes aggregates formed and intrinsic polarity of the compounds. For the solid solutions of compounds 3a and 3b with the concentration of 1 wt%, non-structured PL spectra peaking at 522 nm were recorded. At higher concentrations, their PL spectra were close to PL spectra of non-doped films (579 or 585 nm, respectively) also demonstrating strong effect of aggregate formations.

2.5. Charge-transporting properties

Effect of the substituents of triphenyl ethenyl moiety (H-, Ph-, CN-) on charge-transporting properties of the synthesized compounds was experimentally validated by time-of flight (TOF) photocurrent transient measurements [28]. In a TOF experiment, a low density of holes or electrons were generated by a laser beam in the vacuum-deposited films. The TOF signals were recorded at the conditions when transit times (t_g) were much higher than capacity responses (marked as RC signal in Fig. 7a-e). The current generated by electrons or holes in the films with the thickness (d) was recorded for a variety of positive (for holes) or negative (for electrons) voltages (U) across the samples at room temperature (Fig. 7a-e). When the obtained current transients were characterized by two distinct linear plots at short and long times as it is shown in Fig. 7a-e, hole or electron transport fixed for the tested samples. In the opposite case, charge transport was not confirmed for compounds 1a and 2b.

To calculate charge mobilities by the formula $\mu = d^2/Ut_{tr}$, transit times were taken at the intersection of the linear plots of the current transients. Considerably shorter transit times and lowdispersity TOF signals were observed for compounds 1b and 2a in comparison to those of CN-containing compounds 3a and 3b. As a result, hole mobilities exceeding 10-1 cm²/V × s were obtained for compounds 1b and 2a. They were by ca. two orders of magnitude higher than hole mobilities of compounds 3a and 3b recorded at the same electric fields (Fig. 7f). The presence of CNsubstituents ensured well-balanced hole and electron transports in the film of compound 3b. It can be concluded that high hole mobilities of compounds 1b and 2a were mainly determined by indolo[3,2-b]carbazole moieties without any visible impact of substituents on the charge transport. Meanwhile, CN group can have considerable effect on charge transporting properties including decrease of hole mobilities and giving rise to electron transport as it was observed in case of compounds 3a and 3b.

2.6. Electroluminescent properties

Taking into account high PLQY values of the solid samples of compounds 2a,b, 3a,b, they were used for the preparation of lightemitting layers in doping-free OLEDs. The equilibrium energy diagram of the devices is shown in Fig. 8. The structure of the fabricated OLEDs was as follows: ITO/Cul(10 nm)/TCTA(30 nm)/lightemitting layer (60 nm)/TSP01(8 nm)/TPBi(30 nm)/Ca/Al. The devices were named as 2a, 2b, 3a and 3b, respectively. Compounds 1a and 1b were not used for the preparation of non-doped lightemitting layers OLEDs because of low PLQY values of their solid samples (Table 3). Hole-injection layer of Cul was added to deE. Januariene, J. Simokaitiene, G. Sych et al.

Applied Metertale Taday 24 (2021) 101121



Fig. 7. Hole (a-d) and electron (e) transients recorded at various biasec on the tested films. Flot of the charge mobility, μ_{int}, versus applied field, ii, at room temperature. Solid red lines indicate the fit to the Posle–Frenkel type mobility (μ = μue^{at⁽¹⁾}) [21].



Fig. 8. Equilibrium energy diagton of doping-free OLEDs.

vice structure for decreasing energy barrier between work function (4.7 eV) of ITO and HOMO (5.7 eV) of hole transporting layer of TCTA [29-31]. Hole-blocking layer of TSPO1 with deep HOMO (6.79 eV) was used to prevent possible escape of holes from lightemitting layer with good hole-transporting properties via HOMO (6.2 eV) of electron-transporting layer of TPBi [21,23]. The layer of calcium was protected from the environment by 200 nm layer of aluminum (AI) and functioned in OLEDs as the cathode.

EL spectra of the devices were found to be similar to PL spectra of the films used as light-emitting layers. The slight differences can be attributed either to the different excitation optical and electrical sources used or to the intermolecular interactions (aggregate formations) (Fig. 6). This observation proves that the device structure was well-designed (Fig. 9a). The EL spectra of the fabricated OLEDs were practically the same under different voltages indicating that the exciton recombination zone was not shifted from the lightemitting layer under high electric fields. As an example, Fig. S5 is added to the supplementary information. At the wavelength of ca. 650 nm, the spectrometer, used for recording EL spectra, gives artefact signal. Thus, the shoulder at around 650 nm observed for devices with 3a and 3b is not related to emission of 3a or 3b. This artefact signal is not seen for devices with 2a and 2b because their EL was not observed at this wavelength. Devices 2a and 2b were characterized by sky-blue electroluminescence with similar CIE color coordinates of (0.23, 0.44) and (0.22, 0.40), respectively (Fig. 9a, Table 4). Due to the presence of CN groups in the structures of compounds 3a and 3b which induced strong red-shifted CT emission, orange electroluminescence was recorded for devices 3a and 3b. The number of triphenyl ethenyl substituents attached to indolocarbazole moieties did not have any substantial effect on EL color of OLEDs, Smaller full widths at half maxima (FWHM) of EL spectra ranging from 79 nm for device 2b to 100 nm for device 3a in comparison to those of PL spectra of the films of emitters can be explained by the different excitation sources used (optical and electrical ones). The values of FWHM showed that electroluminescence of devices 3a and 3b were characterized by lower color purity of in comparison to that of devices 2a and 2b. On the other hand, devices 3a and 3b were characterized by broad E. Jatantene, J. Slouninitiene, G. Syck et al.

Applied Motorials Tailey 34 (3821) 10137



Fig. 8. EL spectra of GLEDs and PL spectra of the films of the compounds (a+d). The current density/huminance st. soltage characteristics of the devices [4].

Device 24	Van, Vat 10 cd/m ² 5.2	Brightness max.,cd(m ² 16,000	Current efficiency.cd/A 8.1	EQES. 1.0	CIE 1901.(x, y (0.23, 0.44)
26	3.2	18,000	7.4	2.9	(0.22, 0.40)
7a	1.0	18,800	6.3	2.0	(0.47,0.44)
361	12	13,000	8.5	2.6	0.44,0.47)

EL spectra with CIE coordinates close to those of warm-white light.

The fabricated devices demonstrated very high brightness up to 18,000 cd/m² due to either balanced hole and electron mobilities or high PLQYs of light-emitting layers of the pure compounds (Fig. 8b, Table 4). One more reason of this observation might be high sensitivity of human eyes to electroluminescence of the devices. Maximum current efficiency of 8.5 cd/A was achieved for device 3b. The devices were characterized by relatively low roll-off efficiencies. Maximum external quantum efficiencies of 2-3% were obtained for the devices 2a, 2b, 3a and 3b (Fig. 56). This result is in the consistency with prompt fluorescence of emitters used which are not able to harvest 75% triplet excitons generated under electrical excitation [32]. Such EQE values of non-doped fluorescent devices well highlight efficiency of the chosen molecular design strategy. They are slightly higher than EQE values of recently developed doped fluorescent OLEDs containing indolo[3,2-b]carbazole derivatives used as emitters [22]. Moreover, the developed non-doped OLEDs are well competitive with recently published conventional (prompt) fluorescence based OLEDs containing AlE-active emitters 33-391

In contrast to the previous applications of weakly emissive indolo[3,2-b]carbazole-based organic semiconductors, the developed emitters can be used as active emitters for applications where optical excitation is used, e.g. for bio-imaging or lasing. To partly prove these assumptions, compound 2a was used as active emitter of lasers based on the cholesteric liquid crystal feedback as it is described in the following section.

3. Lasing properties

Taking into account solubility of compound 2a as well as its PL spectra, PL decay and PLQY in solid state, this compound was selected for Childlaser fabrication. Fig. 10 presents a typical reflection spectrum with the spectral range of the photonic band gap for the studied liquid crystal cells, the spectrum of pumping laser excitation (peak on left at 352 nm in Fig. 10), as well as the spectrum of laser radiation (peak within the right edge of PBC), generated by the fabricated lasers, i.e. liquid crystal cells filled bycholesteric liquid crystal doped by compound 2a. The cholesteric liquid crystal acted as the feedback while compound 2a acted as lasing emitter. The compound 2a is well soluble in the used cholesteric mixture KET 90700 (from Jiangsu Hecheng Chemical Materials Co., Ltd [HCCH]], when directly mixing it in the isotropic phase of the cholesteric without a detectable aggregation or sedimentation, including at laser pumping. The cholesteric material KET 900 is known to be have a wide temperature range of the cholesteric phase with the temperature of the transition to the isotropic phase = 80 'Cand the cholesteric pitch being practically temperature independent [40]. The laser generation was observed

Applied Menetich: Today 24 (2023) 101020

E. Josauriens, J. Simolialtipoe, G. Sych et al.



Fig. 10. Reflection and emission spectra of cholesteric liquid crystal cell and cholesteric liquid crystal lastr based on the compound 2a, respectively under ultraviolet laster paraping, inset chown given lasing for compound 2a under ultrastolet laster paraping.

for the mixture of cholesteric liquid crystal and compound 2a at the long-wavelength edge of the cholesteric PBG, namely, at the wavelength of 515 nm (Fig. 10). This result confirms that the optical feedback was obtained indeed due to choleric crystal of PBC. The width of the generated laser peak was of ca. 3.5 nm according. to the recorded lasing spectrum by the spectrometer with the resolution of 1 nm. It should be noted that the spectrum of the pumping laser beam (peak on left at 352 nm in Fig. 10) was measured for the reflected beam from a glass plate but not from the front of the liquid crystal cell. This explains why the intensity of the excitation beam was lower than intensity of the generated beam by the fabricated liquid crystal laser. It is worth of noting that the pumping threshold of a dye-doped cholesteric is typically of the order of tens of nijpulse, being among the lowest values reported in the literature for the other lasing mechanisms [11]. Such a low threshold is governed by the PhBG mechanism of lasing, increasing with the decrease of the cell thickness.

4. Conclusion

Six new derivatives of indolo[3,2-b]carbatole containing differently substituted triphenyl ethenyl moieties were synthesized and characterized as multifunctional materials for optoelectronic devices. Compounds showed high thermal stability with the 5% weight loss temperature over 366 °C and glass-transition temperature over 75 °C. The values of the band gap of compounds were in agreement with the theoretically obtained ones. They were found to be of 2.64-2.67 eV for the CN-containing compounds and of 2.86-2.90 eV for the compounds containing triphenylethyl ethenyl moieties. Photouminescence spectra of the solutions of the compounds demonstrated the interplay between the emission of the locally excited state of indolo[3,2-b]carbazole fragment and charge transfer state. The charge-transfer emission strongly depended on the conjugation length and on the substituent on triphenyl ethenyl molety. Toluene solutions of the compounds with triphenyl ethenyl units emitted blue light with intensity peaks at 460 and 472 nm, while compounds with electron-accepting CNmoiety demonstrated the red-shifted CT emission peaked at 577 and 598 nm. Compounds containing phenyl or cyano substituted treiphenyl ethenyl moieties exhibited considerable photoluminescence intensity enhancement in the solid state or in the aggregated state confirming properties of aggregation induced emission enhancement. Photoluminescence quantum yields of the solid samples of the compounds varied in the range of 9-35%. Compounds

containing phenyl or cyano substituted twiphenyl ethenyl moieties, were applied as emitters in the fabrication of OLEDs and showed sky-blue or orange (warm-white) electroluminescence with external quantum efficiencies up to 3.0%. Lasing at 515 nm with narrow full widths at half maxima of 3.5 nm was obtained when one compound was used as lasing emitter.

Declaration of Competing Interest

None.

CRediT authorship contribution statement

Egle Jatautiene: Investigation, Conceptualization. Jurate Simokaitiene: Investigation, Methodology, Galyna Sych: Writing – original draft. Dmytro Volyniuk: Investigation, Writing – original draft. Khrystyna Ivaniuk: Investigation, Writing – original draft. Pavlo Stakhira: Supervision, Methodology. Volodymyr Fitio: Conceptualization, Formal analysis. Halyna Petrovska: Conceptualization. Viktoeiya Savaryn: Investigation. Yuriy Nastishin: Methodology, Validation. Juozas V. Grazulevicius: Supervision, Writing – review & editing.

Acknowledgment

This project has received funding from the Research Council of Lithuania (LMTLT), agreement No S-MIP-20-42. L. Volyniuk is acknowledged for her contribution in study of the solid solutions.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at 10.1016/j.apmt.2021.101121.

References

- [1] X. Cai, E. Liu, Aggregation-induced emission: recreat advances in materials and biomedical applications, Augros. Chem. 132 (2020) 5952–5070, doi:10.1042/ args.202000045.
- [2] T. Xae, J. Shen, K. Shao, W. Wang, E. Wu, Y. He, Stategies for tisture hypoxia straiging based on aggregation-induced ensisting fluorogens, Chem. A Eur. J. 26 (2020) 2521–2528, doi: 10.1002/chem.200004127.
- [3] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M.F. Aldeed, Recent advances in organic thermally activated delayed thermorence materials, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 915–1016, doi:10.1079/C0CS002006.
- [4] J. Guo, X. Li, H. Nin, W. Luo, S. Gan, Achieving high-performance nondeped OLDs with extremely unsall efficiency roll-off by conditiong aggregationinduced evolution and thermally activated delayed theoremetrics, Adv. Funct. Mater. 37 (2017) 1606458, doi: 10.1017/j.adm.20160458.
- [5] K. Goashi, C. Adachi, Efficient organic light-emitting diodes through upconversion from triplet to singlet excited uzons of osciplenes, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 021305, doi: 10.0011/j.0777006.
- [16] J.-M. Teng, Y.-F. Wang, C.-F. Chen, Record programs of marrowband TADF emittern and their applications in OLDDs, J. Mater. Chem. C 8 (2020) 11240–11253, doi: 10.1029/007020820.
- [7] M. Chapmer, E. Angioni, N.J. Badlay, B. Breig, V. Cherpak, F. Stakhara, T. Tarrie, D. Volyniak, J.V. Grazalevicius, Y.A. Namishin, D.D. Lavennevich, P.J. Skahara, An ambipolar BODEP derivative for a white enciplex OED and rholenteric liquid crystal lasey neural multifunctional devices, ACS Appl. Mater. Interface 9 (2017) 4750–4757. doi: 10.1021/actuari.doi:10108.
- [8] G.R. S., M. Pandey, A.S.J. Chakravarthy, Review on new horizons of aggregation induced emission: from design to development, Matec Chem. Front. 5 (2021) 1541–1584, doi:10.1029/D004000256.
- [9] T. Han, D. Yan, Q. Wu, N. Song, H. Zhang, D. Wang, Aggregation-induced emission: a rising star in chemistry and materials uclears, Chin. J. Chem. 39 (2020) 677–688, doi:10.1903/r.jur.202000520
- [10] H. Li, Y. Zhi, Y. Dai, Y. Jang, Q. Yang, M. Li, P. Li, Y. Tao, H. Li, W. Huang, R. Chen, Asymmetric thermally activated delayed fluorescence materials with aggregation-induced emission for high-efficiency organic light-emitting diodes, Front. Chem. 8 (2020) 40, doi:10.1109/jt.hom.2020.010448.
- [11] T. Dudok, Y. Ramishia, Optically pumped microclem lasing: A review. Part II, Lasing in photonic crystals and microcavities, Ukr. J. Phys. Opt. 15 (2014) 47– 67, doi:10.1116/J00910.53775(2017)2014.
- [12] V.M. Fitto, T.N. Smirnowa, Analyzes of light wave diffraction and amplification by reflection grating operating in the second-order Bragg regime 2 reflectivity and spectral characteristics of a grating. J. Opt. Soc. Am. B 29 (2012) 544–640, doi: 10.1154/JCXAD20100044.

E. Jatastiene, J. Sintokaltiene, G. Sych et al.

- [13] Q. Wu, R. Briswenth, I.-J. Bas, H.-Q. Zhang, H. Jung, M. Kim, KY. Chai, Ocalizate- and indolocarhamie-based hipolar materials for green and yelow phosphoeroceut organic light emitting diodes, Dys. Pignaent, 174 (2020) 108052 dpt/10/10/16/Ldv 0.105012 wale 70
- [14] J.H. Maeng, D.H. Ahri, H. Lee, Y.H. Jung, D. Karthik, J.Y. Lee, J.H. Koush, Rigal indolocarhapole donor moiety for highly efficient thermally activated delayed Basenscent device, Dyn. Pigment. 180 (2820) 106485, doi:10.1016 division. 200.008485
- [10] P. L.T. Brudresult, C. Walten, S. Blooin, M. Grast, C. Ter Tan. M. Levison. Synthesis, characterization, and application of indolog(3,2- b)carbapole semi-conductors, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 9125-9036, doi:10.1021().00719239.
- [16] G. Zhao, H. Dong, H. Zhao, L. Jiang, X. Zhang, J. Tau, Q. Mong, W. Hu, Submitation effect on molecular packing and transistor performance of indoio[1,]b[carbassile derivatives, j. Mater. Chem. 22 (2012) 4409-4417, doi:10.102 CUMHERE.
- [17] Y. Wu, Y. Li, E. Carobur, B.E. Org, Indele[3,3 b]ourhandle haund thin Way tran-sisters with high mobility and stability. J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 614–618. desir: hit facilize h 0.00
- [18] M. Heeney, C. Bailey, K. Genevickus, M. Shlanov, D. Sparmere, S. Tierney, McGalloch, Stable polythinghere semiconductors incorporating thiovol.3. h[thiophene, j. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 1078–1079, doi:10.1021[jub43152p.
- [10] H.-P. Zhao, X.-T. Tao, P. Wang, Y. Ren, J.-X. Yang, Y.-X. Yao, C.-K. Yuan, H.-J. Liu, D.-C. Zou, M.-H. Jiang, Effect of substituents on the properties of indolo[3.2b[carbacole-based hole-transporting materials, Gig. Electron. § (2007) 673-682, doi:10.1056[.orgef.200705.001
- [20] N.-X. Hu, S. Kie, Z.D. Popovic, B. Org, A.-M. Hur, Novel high Tg hele-transport molecules based on indolo[3,2-b]carbassies for organic light-emitting devices, gath. Met. 111-112 (2000) 421-424, doi:10.1016
- [21] C.-C. Lai, M.-J. Huang, H.-H. Chen, C.-Y. Lian, P. Asjamalli, C.-H. Cheng, mindolocarbanie derivative as a universal host material for RGB and white phosphoresenst OLEDs, Adv. Faser, Mater. 25 (2015) 5548-5556, doi:10.1002/ n.20150387
- [22] H. Yang, Y. Li, Y. Zhao, S. Yu, H. Ma, L. Quan, R. Wang, T. Yu, W. Su, Four new hipping indolo[3,2-b]carbacolic derivatives for blace OLEDs, Dyn. Pigraeut. 187 (2021) 100096. doi:10.1016/Ldyoutg.2020.109096
- [23] Z. Zhang, E. Crowini, P.L. dos Sansos, B.A. Haqvi, D.B. Conles, A.M.Z. Sa P. Sahay, W. Brütting, LD.W. Savuel, S. Brüce, E. Zysman-Colman, Efficient sky-bine organic light-emitting diodes using a highly horizontally oriented thermally activated delayed fluorescence emitter, Adv. Opt. Mater. 8 (2020) 2001154, dat: 10.100
- [24] D. Zhang, X. Sang, M. Cai, H. Kaji, L. Duan, Versatle Indolocarbazole-interer derivatives as highly emissive ensitters and ideal hosts for thermally activated delayed flacence of OLDs with alleviated efficiency roll-off, Adv. Mater. 20 (2018) 1705406, doi:10.0002/selma.201705406.
- [25] Z. Xiao, Y. Di, Z. Tan, X. Cheng, B. Chen, J. Frog. Efficient organic dyes h on perpendicular 612-diphenyl substituted indolo[3,2-b]carbarole donor, Phomedwara Photobiol. Sci. 15 (2016) 1514-1523, doi: 10.1026/C070002000. [26] M. Yamazaki, Industrialization and application development of cycle-olefin
- polymere, J. Mol. Catal. A Chem. 213 (2004) \$1-87; doi:10.3016/j.000 10:058

- [27] J. Mei, N.L.C. Letang, R.T.K. Kwok, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, Aggregation-induced eminion: Together we shine, united we mart, Chem. Rev. 115 (2015): 11718-11940, doi:10.1023/art.chemrew.5005261.
- 1288 G. Lanzani, Photophysics of Nolecular Materials: From Sinele Molecules to Sin-
- gle Crystals, Wiley, New York, New York, 2006, doi: 10.1002/1527807123.
 [29] Z. Hotra, P. Stakhira, V. Cherpak, D. Volynyuk, I. Varnyuk, Y. Gorbudyk, B. Tairh, Effect of thickness of Cal bair injection layer on properties of organic light emitting diodes, Photon, Lett. Pol. 4 (2012) 35-37. doi:10.4102.jpjp.2012.1.13
- [10] S. Shahnawaz, S. Sachevadran Swajamprobha, M.R. Nagar, R.A.K. Yadar, S. Cull, D.X. Dubny, J.-H. Joa, Hole-transporting materials for organic light-emitting diodes: an overview, J. Mater. Chem. C 7 (2019) 7144-7158, doi: 10.1078/
- [21] K.S. Yonk, J.Y. Law, Solution processed high efficiency blue and white phosphorescent organic light-emitting diades using a high triplet energy exciton black-ing layer, Org. Electron. 12 (2011) 1293-1297, doi: 10.1016/j.orgef.201104.014.
- [12] T. Tutnai, Progress in electroluminescent devices using molecular thin films, MRS 8ud. 22 (1997) 39–45, doi:10.1557/JORE2709400001001.
- [13] Z. Qin, Z. Yang, W.-C. Chen, L. Xing, S. Hu, S. Ji, Q. Yang, N. Gai, K. Huyang, Y. Hau, Alkoxy chain regulated stimuli-responsive All: luminogene hated on sylectrylene substituted phenastrhesimidatolies and mon-deped OLIDs with anytighte efficiency roll-off, J. Mater. Chem. C 8 (2020) 4030-4147, doi: 111
- [34] P. Han, Z. Xu, C. Lin, D. Ma, A. Qin, B.Z. Tang, Tetraphenylberurine-based Aligens: hotosusally oriented emitters for highly efficient non-deped deep blue OLEDs and hosts for high-performance hybrid WOLEDs, 3 Mater. Chem. C 8 (2628) 7012-7018, doi:10.1070/00e001208.
- [25] S. Petdive, C. Chalovai, W. Beuchaphanthawawe, P. Nalaoh, N. Kangwaw, T. Sashyoadsuk, V. Promanak, Imidanole-based solid-state fluorophones with combined ESUT and AE features as self-almonttion-free non-dooed emittern for electroluminescent devices, Dye Pigment. 193 (2021) 1094086, doi:10.1014/ g 2021 109-683
- [36] E. Ma, X. Zhao, H. Ji, D. Zhang, K. Hanne, Z. Qi, Molecular sugmeeting of deachritic luminogens with thermally activated delayed fluorenzence and aggregation-induced ensimine characteristics for efficient solution-processed non-doped (ILEDs,]. Mater. Chern. C 8 (2020) 12272-12283, doi: 10.1018/
- [37] S. W. Y. Wang, R. Gao, Q. Zhang, X. Le, Y. Duani, P. Leng, S. San, L. Wang, Asymmetric anthraceire derivatives as multifunctional electronic materials for con-metric anthraceire derivatives. as multifunctional electronic materials. stracting simplified and efficient non-doped homogeneous deep blue fluorescent OLEDs, Chem. Eng. J. 393 (2020) 124694, doi:10.1016/j.cej.2020.1.
- [10] M. Cekwicker, A. Perzankato, S. Nasiri, J. Sizaskattene, D. Volyuke, G. Sjett, E. Badreckiene, J.V. Grazuletican, Towards blue AIE/WEE: Synthesis and applications in OLDs of serra-/triphenylethenyl substituted 9,9-depertylactidus derivatives, Molecules 25 (3) (2020) 445, doi: 10.1390/molecules25000445.
- [19] H. Wang, J. Huo, H. Tong, X. Wei, Y. Zhang, Y. Li, S. Chen, H. Shi, B.Z. Tang, Synthesis, crystal structure, aggregation-induced emission (AB) and electro-huminescence properties of a novel emitting material based on pyrrolo[1,2-h]gerrole, J. Mater. Chem. C 8 (2020) 14208-14218, doi:10.1020/D07C034218.
- [40] T.H. Dadok, V.I. Sasaryn, O.M. Krapych, A.V. Fichari, E. Lychkowskyy, V.V. Chei-pak, B. Panas, Y.A. Naerishirs, Lasing in imperfectly aligned chalenterics, Appl. Opt. 54 (2015) 9644-9653, doi: 10.1364/A0.54.009644.

5. Bunzmann, N., Krugmann, B., Weissenseel, S., Kudriashova, L., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Cherpak, V., Chapran, M., Grybauskaite-Kaminskiene, G., Grazulevicius, J. V., Dyakonov, V., & Sperlich, A. (2021). Spin- and voltage-dependent emission from intra- and intermolecular TADF OLEDs. Advanced Electronic Materials, 7(3), 2000702. <u>https://doi.org/10.1002/aelm.202000702</u> (**Scopus, Q1**). (результати представлені в розділі 4)

FULL PAPER



Spin- and Voltage-Dependent Emission from Intra- and Intermolecular TADF OLEDs

Nikolai Bunzmann, Benjamin Krugmann, Sebastian Weissenseel, Liudmila Kudriashova, Khrystyna Ivaniuk, Pavlo Stakhira, Vladyslav Cherpak, Marian Chapran, Gintare Grybauskaite-Kaminskiene, Juozas Vidas Grazulevicius, Vladimir Dyakonov, and Andreas Sperlich*

Organic light emitting diodes (OLEDs) based on thermally activated delayed fluorescence (TADF) utilize molecular systems with a small energy splitting between singlet and triplet states. This can either be realized in intramolecular charge transfer states of molecules with near-orthogonal donor and acceptor moieties or in intermolecular exciplex states formed between a suitable combination of individual donor and acceptor materials. Here, 4,4'-(9H,9'H-(3,3'-bicarbazole]-9,9'-diyl)bis(3-(trifluoromethyl) benzonitrile) (pCNBCzoCF1) is investigated, which shows intramolecular TADF but can also form exciplex states in combination with 4,4',4"-tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA). Orange emitting exciplex-based OLEDs additionally generate a sky-blue emission from the intramolecular emitter with an intensity that can be voltage-controlled. Electroluminescence detected magnetic resonance (ELDMR) is applied to study the thermally activated spin-dependent triplet to singlet up-conversion in operating devices. Thereby, intermediate excited states involved in OLED operation can be investigated and the corresponding activation energy for both, intra- and intermolecular based TADF can be derived. Furthermore, a lower estimate is given for the extent of the triplet wavefunction to be ≥ 1.2 nm. Photoluminescence detected magnetic resonance (PLDMR) reveals the population of molecular triplets in optically excited thin films. Overall, the findings allow to draw a comprehensive picture of the spin-dependent emission from intra- and intermolecular TADF OLEDs.

1. Introduction

Organic light emitting diodes (OLEDs) represent a promising alternative to conventional LEDs for display applications and room lighting. One of the major challenges in the development of OLED technologies has been the improvement of efficiencies since only 25% of injected charge carriers form emissive singlet states, ^[3-4] However, thermally activated delayed fluorescence (TADF) can be induced, if molecules exhibit a small energy splitting ΔE_{ST} between singlet and triplet states,^[3+4] An enhanced reverse intersystem crossing (RISQ) enables harvesting of triplets flux dramatically increases the efficiency of TADF based devices.

 ΔE_{ST} is predominantly determined by the orbital overlap between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of electrons and holes forming excitons.^[4] Therefore, the strategy to achieve small ΔE_{ST} is to design molecules which possess spatially separated HOMO and LUMO levels. This has either been achieved in molecules with twisted donor and acceptor moieties forming intramolecular charge transfer (CT) states^[24] or in suitable combinations of separate donor and acceptor molecules forming intermolecular

exciplex states.^[9-11] Both approaches have been implemented successfully and high external quantum efficiencies (EQE) in the range of 20% have been demonstrated.^[12,34,8]

One of the remaining challenges is to tune the emission color of the used molecules for the desired application while

Dr. N. Bunzmann, B. Krugmann, S. Weissenseel, Dr. L. Kudriashova,	Dr. K. Ivaniuk, Prof. P. Stakhira, Dr. V. Cherpak
Prof. V. Dyakonov, Dr. A. Sperlich	Department of Electronic Devices
Experimental Physics 6	Leiv Polytechnic National University
Julius Maximilian University of Würzburg	S. Bandera 12, Lviv 79013, Ukraine
Würzburg 97074, Germany	Dr. V. Chernak
E-mail: sperlich@physik.uni-wuerzburg.de	Department of Physics
	University of Colorado at Boulder
The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article	390 UCB Boulder, Boulder, CO 80309, USA
Can be found under https://doi.org/10.1002/aeim.202000/02.	Dr. M. Chapran
(2) 2021 The Authors, Advanced Electronic Materials published by	Department of Molecular Physics
Wiley-VCH CmbH. This is an open access article under the terms	Lodz University of Technology
of the Creative Commons Attribution License, which permits use.	Zeromskiego 116, Lodz 90–924, Poland
distribution and reproduction in any medium, provided the original	Dr. G. Grybauskaite-Kaminskiene, Prof. J. V. Grazulevicius
work is properly cited.	Department of Polymer Chemistry and Technology
	Kaunas University of Technology
DOI: 10.1002/aelm.202000702	Radvilenu pl. 19, LT-50254,Kaunas, Lithuania

Adv Electron. Motex 2021, 7, 2000702 2000702

2000702 (1 of 9)

© 2021 The Authors. Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH GmbH



Meanwhile, it is still an important point of discussion how the spin degree of freedom influences the first order forbidden RISC rate in operational TADF OLEDs. Since pCNB-CzoCF₂ shows both intra- and intermolecular CT states, it is an interesting model system to employ inherently spin sensitive methods that just recently were applied for the first time to donoracceptor based intermolecular TADF OLEDs,^[8,19] but not yet to intra-molecular emitters or their combination. In this study, we investigate the TADF characteristics of the building blocks of warm white OLEDs based on the intramolecular CT emission from pristine pCNBCzoCF₄ and devices based on emission from exciplex states formed between pCNBCzoCF₄ and m-MTDATA. Moreover, we elucidate properties of the involved triplet states that are involved in the RISC mechanism



for both device types by using electrohuminescence detected magnetic resonance (ELDMR) for electrical generation and photoluminescence detected magnetic resonance (PLDMR) for optical excitation.

2. Materials and Devices

Figure 1a shows the molecules used in this work. pCNBCzoCF1 and m-MTDATA are used for the emissive layers while TCTA (tris(4-carbazoyl-9-ylphenyljamine) and BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) are used as transport layers. Figure Tb displays the corresponding device structure of OLEDs. Indium tin oxide (ITO) was used as an anode for all devices and Ca/Al as a cathode. Poly(3,4-ethylendioxythiophene):polystyrolsu. Ifonate (PEDOT-PSS) and BCP were used as hole and electron transport layers respectively. Two types of devices were built with different choice of materials for the emissive layer. The first device type is based on TCTA and pCNBCzoCF₁ in the emissive layer (left part of Figure 1b). In this case, excitons form on pCNBCzoCF₁ giving rise to sky-blue emission as shown in the corresponding EL and PL spectra (Figure Ic and Figure S1, Supporting Information). Almost identical PL and EL spectra imply that there is no exciplex formation between TCTA and pCNBC-20CF₁, Instead, TCTA functions as an additional transport layer increasing the efficiency of the device. For the second type of device, the emissive layer consists of m-MTDATA and pCNBCzoCF1 (right part of Figure Ib). Ecomplary J-V-L curves for both device types are given in Figures S2 and S3, Supporting Information. Further device performance characteristics were reported proviously by some of us and are discussed in ref. [17].

For m-MTDATA:pCNBCzoCF₃ a dear redshift between the EL spectrum of the device and the PL spectra of pristine m-MTDATA



Figure 1. Materials and devices, a) Chemical structures of molecules used in this work. b) Device structure and energy diagram of investigated OLEDs. Two different emissive layer combinations were used. For TCTA:pCN8CzoCF₃ there is no exciples formation and emission originates from excitors on pCN8CzoCF₃. For m-MTDATA:pCN8CzoCF₁ emission originates from exciples states at the interface. Photographs show the respective device under test. c) EL spectra of both device types and corresponding PL spectra.

Adv. Electron. Mater. 3021, 7, 2080702

2000702 (2 of 9)

@ 2001 The Authors. Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH Cristel

K

NUMBER OF TAXABLE

- Code an, Yoky Dalay Life 45 or DREEDELS - Soulin Tarm

2

Ļ

- Code pp, Wiley Online Life at an DINESCOL Ansier Termand C

In the local division of the local division

ALL STREET, STR.

1

provided in the second

ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS



Figure 2. Color temperature tuning a) Voltage dependent EL spectra of a device based on the exciptex between pCNBCzoCF₂ and m-MTDATA. There is a shoulder at 420–500 nm additionally to exciptes emission. The relative intensity of this shoulder is increasing with increasing voltage, b) Comparison of a PL spectrum of pCNBCzoCF₂ and an EL spectrum of the exciptes-based device. The shoulder is increasing with increasing voltage, b) Comparison pCNBCzoCF₂ by subtracting the normalized EL spectrum of the exciptes-based device. The shoulder at 420–500 nm can be assigned to emission from pCNBCzoCF₂ by subtracting the normalized EL spectra at 9 and 3 V (black). c) CIE1976 chromaticity coordinates of the EL spectra presented in (a). From 6 to 10 V the color temperature shifts from 2870 to 3250 K.

or pCNBCaoCF₁ is recognizable (Figure 1c). The same shifted PL spectrum is observed for m-MTDATA:pCNBCzoCF, blend films which proves the formation of an exciplex state that gives rise to orange emission. There is a slight shoulder at 420-500 nm for both, PL and EL in Figure Ic, which can be assigned to additional emission from pCNBCzoCF, as shown in Figure 2a. To highlight the appearance of the shoulder, we subtracted the EL spectrum taken at 5 V from the EL spectrum at 9 V. The resulting spectrum (black) matches the PL spectrum of pristine pCNBCzoCF₂. Here, holes overcome the energetic barrier at the m-MTDATA:pCNBCzoCF₁ interface and form excitons with electrons in the pCNBCzoCF, layer, giving rise to the observed shoulder in the EL spectrum. This effect, however, does not need to be considered a deficiency since the use of an intramolecular TADF emitter as one of the constituents for an exciplex emitter can be beneficial for device efficiency.¹⁶ In such a case, triplets can undergo RISC on a TADF molecule, whereas they could be lost due to non-radiative decay on a conventional emitter molocule. As a result, a potential loss channel is averted. With a combination of the sky-blue emission of pristine pCNBCzoCF, and the orange emission of the exciples, a warm white OLED can be realized 19,21

ANCED ICE NEWS

acadeciancenews.com

Remarkably, the relative intensity of the pCNBCzoCF₁ emission at the shoulder increases with increased driving voltage, as shown in Figure 2a. Between 6 and 10 V the color temperature of the respective EL spectra shifts from 2870 to 3230 K (Figure 2c). A device, that is optimized to exhibit emission from both pristine pCNBCzoCF₁ and the encipiex state, could be used to tune the emission in between warm and cold white by setting a different driving voltage. Meanwhile the brightness could be controlled independently by pulse width modulation. This concept is desirable as modern smartphone displays already several OLEDs of different color and not within just one device. If color purity is desired from the orange exciplex-based OLEDs, the corresponding devices can be realized with a 1:1 hlended layer of m-MTDATA: pCNBC20CF₀ in the emission layer. In this case the EL shoulder at 420–500 nm vanishes

employ a change in color temperature (so called "night shift")

and this is also in demand for future room lighting applica-

tions. So far this can only be implemented by incorporating

3. Magnetic Resonance

(Figure \$1, Supporting Information).

Kaminskiene et al. showed the potential of pCNBC20CF₁ for building warm white OLEDs.^[12] The focus of their work was to explore the spectral properties and performance characteristics of the corresponding devices. However, a detailed investigation of the TADF characteristics of pCNBC20CF₂ as well as spin sensitive measurements, such as ELDMR, are still missing. These measurements elucidate properties of triplet states which are involved in the light generation mechanisms of the devices and the temperature dependence reveals the TADF activation energy.^[10,21] The idea of ELDMR experiments is to probe EL, while applying a static magnetic field if that induces a Zeeman splitting of triplet states. By applying resonant microwaves, the following resonance condition is fulfilled.^[21]

$$hv_{sev} = g\mu_s B\Delta m_s \pm D\left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right)$$
(1)

Here k is the Planck constant, v_{MW} is the microwave frequency, g = 2.002 is the g-factor of the spin system, μ_B is the

Adu Electron, Meter 2021, 7, 2000702

2000702 (3 of 9)

© 2021 The Authors. Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH GrobH





Bohr magneton, $\Delta m_s = 1$ is the allowed change of the magnetic quantum number, D is the dipolar interaction and θ is the angle between the direction of the external magnetic field and the vector connecting the two spins of the triplet state. During an ELDMR measurement microwaves of fixed frequency $v_{MW} =$ 8 GHz are applied while the magnetic field B is swept. During this sweep the microwave-induced change of electroluminescence AEL is detected.

ELDMR spectra for OLEDs based on pCNBC2nCF1 emission and on exciplex emission (1:1 mixed layer) are shown in Figure 3a. In both cases a change of EL arises in resonance. The intensity of the signals is different but the line shape is almost identical. The origin of these signals is illustrated in Figure 3b. Under resonant conditions rate equations that describe the interplay between triplet sublevels and the singlet state are altered, causing a change of the RISC rate and consequently a change in EL. The dipolar interaction D lifts the degeneracy between triplet states with $m_s = 0$ and $m_s = \pm 1$ at if = 0, which results in two resonant transitions at different magnetic fields. If D is small, these two magnetic fields are very close. If the molecules are also randomly oriented the respective resonance curves overlap and appear as a single broadened peak. Accordingly, the corresponding linewidth is a measure for the strength of D. The exact value can, however, not solidy be derived from the linewidth because other broadening

mechanisms like unresolved hyperfine interactions with nearby nuclei are contributing as well. Instead, the full width at half maximum (FWHM) can be considered as an upper limit for 2D. This estimation allows the calculation of a lower boundary for the extent of the triplet wave function, that is, the distance r_{n-k} between electron and hole forming the triplet state. The following approximation can be made.^[36]

$$r_{mn}[nm] = \sqrt[3]{\frac{2.785}{D[mT]}}nm$$
 (2)

Here, one obtains τ_{n-h} in units of run by using D in units of mT. From the FWHM = 3 mT of the ELDMR spectra shown in Figure 3a one finds 2D 5 3 mT resulting in $r_{n-h} \ge 1.2$ mm. Such numbers fit to delocalized triplet states, where the electronhole distance is large. In contrast, strongly localized molecular triplet excitons, that are being discussed to be involved in TADF emission,^(7,26) exhibit distinct broader spectra because of close electrom-hole distance and thus strong dipolar interaction D.^(9,30) Such molecular triplets are, however, not observed in the studied material systems. Consequently, the narrow ELDMR linewidth is consistent with expectations for CT triplet states. For the device based on pure pCNBCeoCF₁ emission, this corresponds to the ¹CT triplet, delocalized between the accepting and the donating moieties of pCNBCeoCF₁. For the

Adi: Flectives. Matter. 2021, 7, 2000702

2000702 (4 of 9)

@ 2021 The Authors: Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH Crisbil

ķ

Ī

ļ

when Determined by Ularahay

Code are, Wiley Online Use a plan [201042024]

Northy Termand Conditions

ł

tendencials as provides and the my and providences

on Weley Onli wel, desay For rules of use OA and des use gave rule by the applicable O asive Common

ADVANCED SCIENCE NEW:

www.advancedsciencenews.com



exciples-based device, it corresponds to the ¹Exc triplet, formed between an electron located on pCNBCzoCF₁ and a hole located on m-MTDATA. The striking similarity of the two signals is evidence for almost identical wavefunction delocalization in both cases: a delocalized triplet is probed, that extents over different moieties of a single molecule or even two adjacent but separate molecules.

To investigate the TADF character of both device types, we measured temperature dependent ELDMR spectra (Figure SS, Supporting Information). In both cases the signal shape stays identical, while the intensity decreases with decreasing temperature. This tendency is contrary to what is commonly observed in magnetic resonance experiments, where lower temperatures yield a higher signal intensity due to a higher spin polarization. Consequently, we assign the thermal response of the ELDMR spectra to the thermal activation of delayed fluorescence: $\Delta(EL/EL) = \exp(-E_x/k_BT)$. Due to this relation, temperature-dependent ELDMR can be used as a means to estimate the TADF activation energy independent of device characteristics.^[10,20] A quantitative analysis of the signal intensities can be carried out via an Arrhenius plot, which allows us to derive an activation energy EA of the probed effect as shown in Figure 3d. For the device based on pure pCNBCzoCF₁ we find an activation energy of 37.3 ± 6.2 meV and for the exciplex-based OLED 33 ± 10 meV. Both device types yield E_A in the range of thermal energy kgT which fits to TADF emitters. Hence, we consider these values to be an estimate for the singlet triplet splitting AFer

The determination of ΔE_{gT} for pCNBCzoCF₃ has shown considerable discrepancies in different previous reports. In ref. [17] a ΔE_{gT} of 11 meV was reported, while^[26] reported 190 meV. Both values were determined via the difference between emission peaks in PL and phosphorescence spectra of films at 77 K. This mismatch demonstrates that the determination of ΔE_{gT} via PL measurements is not unambiguous and has to be treated carefully. Our results support the value of ref. [17], which is in the range of thermal energy at room temperature, in line with reasonable values for TADF emitters.

As a comparative method, we measured temperaturedependent EQE of the exciplex-based device (1:1 mixed layer) to corroborate our findings. The exact temperature-dependence of a TADF OLED's EQE is non-trivial,[27,28] however, in a first order approximation, one can assume: EQE - exp(-E_A/k_BT), with an activation energy EA. A schematic illustration of the corresponding setup is shown in the inset of Figure 3c. An OLED is driven by a current j and the emitted light is collected with a photodiode placed in front of the OLED measuring the photocurrent Ip. Temperature dependent current density (j) and electroluminescence (Ip) to voltage (V) characteristics for an exciplex-based device are shown in Figure S3, Supporting Information. In order to disentangle the effects of TADF and temperature dependent hopping transport in organic semiconductors, the photocurrent Ip is plotted versus the current density j in Figure 3c. The resulting curves yield a linear dependency. The slope $\Delta I_p/\Delta j$ of these lines is proportional to the EQE of the device. A quantitative analysis of the temperature dependence of these slopes is, therefore, equivalent to an analysis of the EQE itself. An Arrhenius plot allows the determination of the corresponding activation energy E_a

which is included in Figure 3d. Here an activation energy of 44.5 \pm 6.5 meV is determined for the exciplex based device, which is slightly higher than the value of 33 \pm 10 meV derived via ELDMR, but still consistent within the experimental errors. Overall, a value in the range of thermal energy is obtained, confirming the TADF character of the exciplex state between pCN-BCzoCF₁ and m-MTDATA.

4. Photoluminescence Detected Magnetic Resonance

We performed PLDMR measurements in order to explore the differences between the generation of excitons via optical excitation or electrical injection. In PLDMR, the external magnetic field is swept and the change of PL from an optically excited film is probed while resonant microwaves are applied.

First, we measured temperature-dependent PLDMR of a m-MTDATA:pCNBCzoCF₁ blend which is presented in Figure 4a. At low temperatures, there is a superposition of two signal components consisting of a broad positive signal and narrow negative signal. As temperature increases, the contribution of the broad signal vanishes and only the narrow one remains. The narrow component can be assigned to the CT triplet ¹CT on pCNBCzoCF₁ and the exciplex triplet ¹Exc, while the broad component can be assigned to the local triplet ¹LE on m-MTDATA.

To explain the assignment of the observed signals, the consecutive steps leading to the population of different spin states are illustrated in Figure 4b. According to photoexcitation spectra of m-MTDATA and pCNBCzoCF, (Figure S4a, Supporting Information) both, local singlets ¹LE on m-MTDATA and CT singlets CT on pCNBCzoCF₁, are initially excited via the used 365 nm UV LED (i). The PL spectrum of an m-MTDATA:pCNBCzoCF1 blend, however, shows a distinct redshift compared to the PL spectra of the pristine materials (Figure S4a, Supporting Information). Consequently, a CT process leads to the formation of an exciplex state (ii). Here, either electron transfer from the LUMO of m-MTDATA to the LUMO of pCNBCzoCF, or hole transfer from the HOMO of pCNBCzoCF1 to the HOMO of m-MTDATA takes place (see right side of Figure 4b). Exciplex singlets ¹Exc decay radiatively or undergo ISC to form exciplex triplets ¹Exc. Subsequent thermally activated RISC back to the singlet state induces delayed fluorescence. Combined prompt and delayed fluorescence give rise to the orange emission spectrum.

Alternatively to the CT process, ISC can facilitate the population of local triplets ¹LE on m-MTDATA or CT triplets ¹CT on pCNBCzoCF₁ (iii). Pristine m-MTDATA has a very low PL quantum efficiency (=7%) and can efficiently undergo ISC from optically excited ³LE to triplet excitons ³LE^[21] ISC on m-MTDATA and CT to pCNBCzoCF₁ are therefore competing processes. Electron and hole are delocalized over two molecules (exciplex) and for the pCNBCzoCF₁ are therefore the same molecule. The distance between them is therefore relatively large, resulting in a small dipolar interaction D. As already discussed in Figure 3b, spin species with a small D exhibit narrow signals in magnetic resonance experiments which is why the narrow

Adv Electron. Motor. 2021, 7, 2000702

2000702 (5 of 9)

© 2021 The Authors, Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH GmbH



Figure 4. Magnetic resonance and exciton localization. Temperature dependent PLDMR spectra for blends of a) m-MTDATA-pCNBCzoCF₂ and c) TCTA-pCNBCzoCF₂ together with fits (black lines) of two superimposed Gaussian curves (black dashed lines). The narrow signal at higher temperatures is assigned to (a) the exciples triplet or (c) the CT triplet on pCNBCzoCF₂. The broad signal at lower temperatures is assigned to (a) a local triplet on m-MTDATA or (c) TCTA-b_d) (fluctration of excitation pathways for singlet and triplet status in mixed blends. (i) Optical excitation of singlets on either m-MTDATA to pCNBCzoCF₂. (ii) (d) Forster singlet transfer from to triplet to pCNBCzoCF₂. (iii) (d) Forster singlet transfer from TCTA to pCNBCzoCF₂. (iii) (d) Forster singlet an either m-MTDATA to pCNBCzoCF₂. (iii) (d) Forster singlet an either m-MTDATA to pCNBCzoCF₂. (iii) (d) Forster singlet and singlets. (iv) (d) TCTA triplets can undergo CT to exciples triplets. (iv) (d) TCTA triplets can undergo Deater transfer to pCNBCzoCF₂. (iv) (d) TCTA triplets can undergo Deater transfer to pCNBCzoCF₂. (iv) (d) TCTA triplets can undergo Deater transfer to pCNBCzoCF₂. Emissive states are "CT on pCNBCzoCF₁ and singlet excipleses. Temperature activated revenue ISC is possible for pCNBCzoCF₁.¹CT and triplets escipleses.</sup>

component in PLDMR spectra of m-MTDATA:pCNBCzoCF₀ hlends fits to the exciplex and the CT triplets. The broad signal can be assigned to the local triplet on m-MTDATA where electron and hole are localized on one molecule leading to a stronger dipolar interaction D and consequently to a broader spectrum.^[0]

The vanishing of the broad component at higher temperatures can be explained by the temperature dependencies of ISC on m-MTDATA, and the CT processes from m-MTDATA 'LE and 'LE to pCNBCzoCF₂. Charge transfer processes are mediated by molecular vibrations which are less pronounced at lower temperatures^[20] Gonsequently, the efficiency of the CT process decreases at low temperatures and the probability for ISC from m-MTDATA singlets to triplets increases which is why the broad signal is more pronounced at lower temperatures. Local m-MTDATA triplets can decay non-endiatively or, alternatively, still undergo CT to the exciplex triplet (iv) and thus contribute indirectly to delayed fluorescence from exciplexes. Consequently, spin manipulation of m-MTDATA triplets causes a change in exciplex emission intensity as observed by PLDMR, which enables indirect detection of non-emissive local triplet states.

In the next step, we measured PLDMR of a TCTA:pCNBC20CF₄ blend which is presented in Figure 4c. Similarly, there is a superposition of a broad positive and a narrow signal where the broad component is predominantly pronounced at low temperatures and the narrow one at high temperatures. In this case the broad signal can be assigned to the local triplet ^bLE on TCTA and the narrow one to the CT triplet ^bCT on pCNBCrocF₂.

To elaborate these assignments, the excitation pathways of spin states in an optically excited TCTA:pCNBCzoCF,

Ads Electron. Mater. 2021, 7, 2000302

2000702 (6 of 5)

@ 2021 The Authors. Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH CenbH

ŝ

blend are illustrated in Figure 4d. Via optical excitation either local singlets ¹LE on TCTA or CT singlets ¹CT on pCNBCzoCF₁ are generated (i)—as both materials can be excited at 365 nm according to photoexcitation spectra (see Figure S4a, Supporting Information for pCNBCzoCF₁ and ref. [30] for TCTA). The PL spectrum of a TCTA:pCNBCzoCF₁ blend exhibits only emission from pCNBCzoCF_p while no emission from TCTA or red-shifted exciplex emission is observed (Figure S4b, Supporting Information). Excitations on TCTA must therefore be depopulated efficiently. The absence of emissive exciplex states indicates that charge transfer is not expected. An alternative is singlet Förster transfer from TCTA to pCNBCzoCF₁ (ii).

Singlets on both materials can form local triplets ¹LE on TCTA or CT triplets ¹CT on pCNBCzoCF₁ via ISC (iii). The electron-hole separation of the local triplet on TCTA is small, whereas it is relatively large for the CT triplet on pCNBCzoCF₁. This means a strong dipolar interaction D for the local TCTA triplet and a relatively small D for the CT triplet. Therefore, the local TCTA triplet is observed as a broad signal and the CT triplet as a narrow signal.

As the TCTA triplet is detected by monitoring pCNBCzoCF₁ PL with PLDMR, subsequent Dexter triplet transfer between TCTA and pCNBCzoCF3 seems plausible (iv). Consequently, ISC on TCTA does not need to be considered as a loss mechanism, but just further delays emission.

5. Discussion

The relative positions of HOMO and LUMO levels in blends of pCNBCzoCF₃ with m-MTDATA or TCTA are similar. Yet, in one case an emissive exciplex state forms while in the other one only pCNBCzoCF₃ emits light. By performing both PLDMR and ELDMR, we were able to reveal the characteristic magnetic resonance signatures of triplet states in these systems and determined the respective activation energies for light emission. This information allows us to draw a comprehensive picture of the light generation mechanisms in pCNBCzoCF₃based and in exciplex-based OLEDs.



The most important processes for the pCNBCzoCF₁-based device are summarized in Figure Sa. Injected charges populate CT singlet and CT triplet states with a ratio of 1:3. Singlets decay radiatively as prompt fluorescence while triplets undergo RISC giving rise to delayed fluorescence. Both processes yield the sky-blue emission spectrum of pCNBCzoCF₁. The triplet that is involved in RISC is found to be the CT triplet via ELDMR. Local triplets which are characterized by broad magnetic resonance spectra, as found in PLDMR, do not appear in ELDMR, and therefore do not play a role in the case of electrical injection. The activation energy of the RISC process is in the range of thermal energy proving that pCNBCzoCF₁ exhibits TADF.

All involved processes for the exciplex-based device are shown in Figure 5b. The majority of charges populates the singlet and triplet exciplex states. Singlets decay radiatively via prompt fluorescence while triplets undergo RISC giving rise to delayed fluorescence. These processes are responsible for the orange emission. The triplet which is involved in RISC was identified as the exciplex triplet via ELDMR. The local triplet of m-MTDATA was only found for optical excitation (PLMDR) but not in operational devices (ELDMR). The activation energy of the RISC process is close to thermal energy which shows that the exciplex exhibits TADF as well as pCNBCzoCF1 itself. The EL spectrum of the exciplex-based device exhibits a shoulder which indicates additional population of CT singlets and triplets of pCNBCzoCF₁. Singlets can decay radiatively giving rise to the observed shoulder in the EL spectrum but can also undergo a CT to the exciplex singlet. Triplets on pCNBCzoCF1 can undergo a CT to the exciplex triplet or undergo RISC to the CT singlet of pCNBCzoCF₁.

The direct comparison of excitation pathways for electrically driven OLEDs (Figure 5) and optically excited films (Figure 4) is intriguing. While the observed EL and PL emission spectra are independent of the type of excitation, different intermediate steps are observed by means of magnetic resonance. The reasons for this decisive difference are of course that only optical excitation directly excites singlet states on all involved materials, while the interfacial exciplex is not optically excitable. Injected charge carriers, however, recombine with a 75:25 triplet-to-singlet statistic primarily yielding interfacial



Figure 5. Energy diagrams of population pathways in electrically driven devices. a) In the pCNBCzoCF_rbased device free charges populate CT singlets and triplets on pCNBCzoCF_r Emission originates from the CT singlet via prompt fluorescence (PF) and via delayed fluorescence (DF) after RISC from the CT triplet to the CT singlet. b) In the exciples-based device, free charges populate singlets and triplets in the exciples state but to some extent also on pCNBCzoCF_r Emission originates from the exciples singlet via prompt fluorescence and via delayed fluorescence after RISC from the exciples. Singlets on pCNBCzoCF_r decay either radiatively or undergo CT to the exciples singlet. Triplets on pCNBCzoCF_r undergo RISC to form singlets or undergo CT to exciples. triplets. Activation energies of RISC processes are determined from temperature dependent ELDMR spectra. Neither is emission from m-MTDATA observed nor are signatures of IoSC m-MTDATA triplets found in ELDMR spectra.

Adv Electron: Motex 2021, 7, 2000702

2000702 (7 of 9)

© 2021 The Authors, Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH GrobH

2021), 3, Dans should down hit particul and buop writery.

considering interface account of the United

- Conductor, Miley Online Library on [24 840004], Not the Young

and Conde territy

ł

2

ļ

a separate that his the applicable () minu-

exciplexes (m-MTDATA:pCNBCzoCF₁) or injected charges in pCNBCzoCF₁ recombine to form excitons. Consequently, neither m-MTDATA nor TCTA singlet ³LE and triplet ⁴LE excitons are involved for electrical excitation. Non-radiative decay of molecular excitons on m-MTDATA and TCTA as a loss mechanism is thus also a non-issue for electrical excitation in these or similar TADF systems. Consequently, this should be considered when using radiative quantum efficiency as a figure of merit to compare exciplex-based TADF systems.

6. Conclusion

The inherently spin-sensitive techniques of electroluminescence and photoluminescence detected magnetic resonance (ELDMR, PLDMR) were employed to study efficient OLEDs based on intra- and intermolecular TADF effects. From the results we can draw the following conclusions. The electrically generated intermediate triplet states that are responsible for light generation are broadly delocalized (2 1.2 nm) over either one molecule that features intramolecular TADF or over two adjacent molecules which exhibit exciplex type emission. Aside from that, no strongly localized triplet excitons were observed for electrically driven devices with ELDMR. However, upon optical excitation, such localized molecular triplet excitons on the donor materials are generated at low temperatures as evident by PLDMR. By performing temperaturedependent EOE and spin-resonance measurements on both types of devices, we derived singlet-triplet gaps ΔE_{ST} in the range of 33-45 meV which is in the order of thermal energy and hence in line with efficient TADF at ambient temperatures. Based on these studies, we propose an energy scheme of the recombination pathways for electrically driven OLEDs and optically excited films, highlighting that despite yielding the same emission spectrum, different intermediate steps are involved. Finally, we observed that for orange emitting exciplex-based devices a residual sky-blue emission from the used intra-molecular TADF emitter is generated, whose intensity can be voltage-controlled. This opens up the intriguing technical application of tuning both, the OLED emission color by voltage adjustments, while controlling its brightness by pulse width modulation.

7. Experimental Section

The materials m-MTDATA, TCTA, and BCP were purchased from Sigma Aldrich. pCNBCzoCF₁ was synthesized as described elsewhere $J^{[2]}$ All materials were used as received.

All OLED devices were fabricated on ITO covered glass substrates (1 cm²). First, PEDOT:PSS (4083AI) from Heraeus was spin coated with 3000 rpm for 1 min, resulting in a 40 nm thick film. All further device fabrication steps were done inside a nitrogen glovebox to avoid degradation, starting with annealing of the 40 nm PEDOT:PSS layer for 10 min at 130 °C. All further organic and metal contact layers were thermally evaporated in a vacuum chamber. For devices based on printine pCNBC:roCF, the active layers were: TCTA (40 nm)/pCNBC:roCF, (40 nm). For exciples bilayer devices: m-MTDATA (40 nm)/pCNBC:roCF, (40 nm). For exciples devices with mixed emission layer for pure orange emission: m-MTDATA (30 nm)/1:1 mixed emission layer (50 nm)/ pCNBC:roCF, (30 nm). Finally, for all devices, BCP (10 nm) and the top

Ads: Electron: Mater. 2021, 7, 2000702

2000702 (8 of 9)



electrode (5 nm Ca/120 nm Al) were evaporated on top, completing 8 OLEDs (3 mm² each) per substrate.

For PL samples, the materials were exaporated onto glass substrates without the use of ITO, PEDOT:PSS, BCP, or a metal cathode. PL and photoescitation spectra were measured with a calibrated fluorescence spectrometer FLS980-s (Edinburgh Instruments) equipped with a continuous local-spectrum around any Xet.

EL spectra were recorded by biasing the OLED with an Agilent 4155C parameter analyzer in constant current mode and coupling the emitted light via light guides to an Acton Spectra SP-2336 spectrometer (Princeton Instruments) or a SPM002 spectrometer (Photon Control).

PLDMR samples were prepared from solutions of the materials in chlorobenzene, ~100 µL of the solutions were poured into EPR quartz tubes and the solvent was then evaporated by vacuum pumping. The sample tubes were subsequently sealed under inert helium atmosphere. Sample tubes were inserted into an EPR microwave cavity with optical access (Bruker ER4104OR) and an Oxford cryostat. Optical excitation was provided by a 365 nm UV LED behind a 400nm shortcass filter. The PL was detected by a silicon photodiode placed in front of the cavity behind a 409 nm longpass filter. Magnetic resonance measurements were done in two modified EPR spectrometers (Bruker E300, see Figures S6 and S7, Supporting Information) equipped with continuous flow helium cryostats (Oxford). OLED devices were placed in contact to a microwave transmission line and a silicon photodiode was mounted on top for detection of EL. Forward bias was provided by a sourcemeasure unit (Keithley 237). EL, PL, and bias currents were connected to current-voltage transimpedance amplifiers (femto). The signal change upon resonant microwave irradiation was then detected via a Lock-In-Amplifier (SR7230) with the -kHz on-off modulated microwave as reference.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

N.B. acknowledges support by the German Research Foundation, DFG, within the SPP 1601 (SP1563/1-1). S.W. acknowledges DFG FOR 1809 (DY18/12-2). M.C. acknowledges to the National Science Center, Poland (2018/31/N/ST4/03459). L.K. V.D., and A.S. acknowledge EU H2020-MSCA-ITN-2016 "SEPOMO" 722651. V.D. and A.S. acknowledge the German Research Foundation, DFG, within GRX 2112. J.V.G., K.I., and P.S. acknowledge EU H2020 research and innovation programme MSCA 823720. The authors thank Dr. G. Bagdziunas for advice in the synthesis.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Keywords

color tuning, exciplexes, organic light emitting diodes, spin, triplets

© 2021 The Authors. Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH GmbH

Ņ

ľ

Ì

Interface in Sector 200 by Ultrainer

Code and Wiley Online Life a pain [201010304]

1

Ĩ

1

ADVANCED SCIENCE NEWS

www.advancedsciencenews.com

Received: July 6, 2020

- Revised: November 13, 2020
- Published online: January 18, 2021
- [1] A. Brown, D. Bradley, J. Burroughes, R. Friend, N. Greenham, P. Burn, A. Holmes, A. Kraft, Appl. Phys. Lett. 1992, 61, 2793.
- [2] W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz, C. Mayr, Phys. Status Solidi 2013, 210, 44.
- [3] L. J. Rothberg, A. J. Lovinger, J. Mater. Res. 1996, 11, 3174.
- [4] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, Adv. Motor. 2009, 27, 4802.
- [5] T. Hosokai, H. Matsuzaki, H. Nakanotani, K. Tokumaru, T. Tsutsui, A. Furube, K. Nasu, H. Nomura, M. Yahiro, C. Adachi, Sci. Ada. 2017, 3, e1603282.
- [6] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, Nature 2012, 492, 234.
- [7] F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, Adv. Mater. 2013, 25, 3707.
- 8 Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, Nat. Photonics 2014, 8, 326.
- [9] K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi, Nat. Photonics 2012, 6, 253.
- [10] W-Y. Hung, G.-C. Fang, Y.-C. Chang, T.-Y. Kuo, R-T. Chou, S.-W. Lin, K-T. Wong, ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 6826.
- [11] J. Li, H. Nomura, H. Miyazaki, C. Adachi, Chem. Commun. 2014, 50, 6174.
- [12] X.-K. Liu, Z. Chen, C.-J. Zheng, C.-L. Liu, C.-S. Lee, F. Li, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, Adv. Motex 2015, 27, 2378.
- [13] M. Mamada, G. Tian, H. Nakanotani, J. Su, C. Adachi, Angeas. Chem., Int. Ed. 2018, 57, 12380.
- [14] W. Liu, J.-X. Chen, C.-J. Zheng, K. Wang, D.-Y. Chen, F. Li, Y.-R. Dong, C.-S. Lee, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 2002.
- [15] D. Qin, Y. Tao, Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 113507. [16] G. Schwartz, K. Fehse, M. Pfeiffer, K. Walzer, K. Leo, Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 083509.
- [17] G. Grybauskaite-Kaminskiene, K. Ivaniuk, G. Bagdziunas, P. Turyk, P. Y. Stakhira, G. Barvahnikov, D. Y. Volyniuk, V. V. Cherpak,



reveadvelectronicmat.de

B. Minaey, Z. Hotra, H. Ågren, J. V. Grazulevicius, J. Mater. Chem. C 2018, 6, 1543.

- [18] B. Zhao, T. Zhang, B. Chu, W. Li, Z. Su, Y. Luo, R. Li, X. Yan, F. Jin, Y. Gao, J. Wu, Org. Electron. 2015, 17, 15.
- N. Buromann, S. Weißenseel, L. Kudrisshova, J. Grüne, B. Krugmann, J. V. Grazulevicius, A. Sperlich, V. Dyakonov, Meter. Horiz. 2020, 7, 1126.
- [20] S. Väth, K. Tvingstedt, A. Baumann, M. C. Heiber, A. Sperlich, J. A. Love, T.-Q. Nguyen, V. Dyakonov, Adv. Energy Mater. 2016, 7, 1602016
- [21] G. Sych, M. Guzauskas, D. Volyniuk, J. Simokaitiene, H. Starykov, J. V. Grazulevicius, J. Adv. Res. 2020, 24, 379.
- [22] S. Väth, K. Tvingstedt, M. Auth, A. Sperlich, A. Dabuliene, J. V. Grazulevicius, P. Stakhira, V. Cherpak, V. Dyakonov, Adv. Opt. Mate: 2017. 5. 1600926.
- [23] J. Weil, J. Bolton, in Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, Wiley, Hoboken, NJ 2007, pp. 158-163
- [24] G. Jeschke, Macromol. Rapid Commun. 2002, 23, 227.
- [25] P. L. dos Santos, F. B. Dias, A. P. Monkman, J. Phys. Chem. C 2016, 120, 18259.
- [26] X. Cao, J. Hu, Y. Tao, W. Yuan, J. Jin, X. Ma, X. Zhang, W. Huang, Dpes Pigm. 2017, 136, 543.
- [27] J. Grüne, N. Bunzmann, M. Meinecke, V. Dyakonov, A. Sperlich, L Phys. Chem. C 2020, 124, 25667.
- [28] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, Adv. Meter. 2014, 26, 7931.
- [29] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 1956, 24, 966.
- [30] H.-T. Cao, Y. Zhao, C. Sun, D. Fang, L.-H. Xie, M.-N. Yan, Y. Wei, H.-M. Zhang, W. Huang, Dyes Piger. 2018, 149, 422. [31] W. Baker, T. Keevers, C. Boehme, D. McCamey, Phys. Rev. B 2015,
- 92.041201.
- [32] V. Em, R. Merrifield, Phys. Rev. Lett. 1968, 21, 609.
- [33] T. Keevers, W. Baker, D. McCarney, Phys. Rev. B 2015, 91, 205206.
- [34] A. Schellekens, W. Wagemans, S. Kersten, P. Bobbert, B. Koopmans, Phys. Rev. B 2011, 84, 075204.
- [35] J. Song, N. Stingelin, A. Drew, T. Kreouzis, W. Gillin, Phys. Rev. B 2010, 82, 085205
- [36] D. Zhang, M. Cai, Y. Zhang, D. Zhang, L. Duan, Mater. Horiz. 2016, 3, 145,

X

ř

į

Common of the Case of the Case

Contraction of the

į

Ê

iller a

8

-

ł

1

8 l Ē

ġ.

0

2000702 (9 of 9)

© 2021 The Authors, Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH GmbH

6. Bucinskas, A., Ivaniuk, K., Baryshnikov, G., Bezvikonnyi, O., Stakhira, P., Volyniuk, D., Minaev, B., Ågren, H., Zhydachevskyy, Y., & Grazulevicius, J. V. (2020). Can attachment of tert-butyl substituents to methoxycarbazole moiety induce efficient TADF in diphenylsulfone-based blue OLED emitters? Organic Electronics, 86, 105894. <u>https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105894</u> (Scopus, **O1**). (результати представлені в розділі 2)

Grantic Electronics 36 (2020) 105494



Reywords: Methoaycartaasile DighrouytoatSone Organic light-emining diode Thermalip-activated delayed flaorescence Rise

ARTICLE INFO

ABSTRACT

A new series of TADF emitters with donor-acceptor or donor-acceptor-donor structure containing 2,7-dimethonyrachanole donor molety and diphenylsulfane acceptor unit were synthesized and employed in non-doped skyblae coganic light emitting diodes with the externol quantum efficiency reaching 9,0%. Thermal, optical and photophysical properties of for D-A and D-A-D compounds containing one or two ten-baryl groups statched to C-3 and C-6 positions of 2,7-dimethoxycarbanole molety were studied and compared with these of the compounds configured TADF resures of their emission. Computational studies revealed that emal modification of the donor molety could have a significant impact on the TADF mechanism turning it from vibronically induced TADF mediated by the T₂ state to the common TADF which occurs through the direct revene intersystem crossing between the S₁ and T₂ states. New principle of purposeful of molecular design of TADF emitters with controlled efficiency of doors from the system.

1. Introduction

During the last 30 years the field of organic light-emitting diodes (OLEDs) has evolved rapidly starting from the 1st generation fluorescent devices with emission that relies only on the singlet excitons [1,2], followed by the 2^{std} generation phosphorescent OLEDs (PHOLEDs) [3,4] and the 3^{std} generation OLEDs based on thermally activated delayed fluorescence (TADP) [5–7]. In contrast to the simple fluorescent devices, PHOLEDs and TADF-based OLEDs are capable to employ both singlet and triplet excitons through intersystem crossing (ISC) and reverse intersystem crossing (RISC), respectively, resulting in theoretical internal quantum efficiency of 100%. Due to high toxicity, rarity and rapidly rising cost of the noble metals (Iridium, Osmium), emission loss through the relatively long lifetimes of triplet excitons (triplet-triplet (Ti-Ti) annihilation (st high current density) [3,9]), intensive nesearch of TADF materials as alternatives is recently performed [10,11]. The broakthrough in TADF-based OLEDs was achieved by Adachi et al. in 2011-2012, employing pure organic emitters with donor-acceptor (D-A) structures [5,12]. External quantum efficiency (EQEs) of doped sky blue TADF-based devices already neach over 30% [13]. The maximum EQE values of non-doped blue OLEDs are mostly below 10% [14-20]. Only few examples of blue non-doped OLEDs with EQE higher than 10% were reported [21,22]. For example, 14% of maximum EQE was achieved for blue non-doped OLEDs utilizing sky-blue zig-sag scridine/vulfone-based TADF emitters [21]. Combining two charge transfer (CT) pathways in a blue TADF emitter based on the triarylboron as acceptor unit and 3,6-di-teri-butylcarbande as donor moiety, solution-processed non-doped OLEDs were obtained with maximum EQE of 10.1% [22]. Narrow CT emission and fast rESC, thus efficient TADF, was obtained using dibernoheteraborin-based TADF emitters

* Corresponding author. E-mail address: junuar, grandwicken@ittu.ht (J.V. Grandevictus).

https://doi.org/10.1016/j.orget.2000.105494

Received 10 April 2020; Received in revised form 18 June 2020; Accepted 10 July 2020

Available online 28 July 2020

^{1566-1199/@ 2020} Elsevier B.V. All rights reserved.

[23]. Using such emitters, blue and sky-blue non-doped OLEDs with EQE of 21.3 and 22.8% respectively were fabricated [23]. These examples show that, it is possible to obtain highly efficient blue non-doped devices when emitters are characterized by a high TADF efficiency.

Several mechanisms were proposed for the TADF process. All of them are based on a fast rISC between the low-lying triplet and first singlet excited states. The simplest TADF mechanism in organic emitters assume a thermally-activated rISC between the quasi-degenerate S1 and T1 states of the same charge-transfer (CT) nature. Due to this, the same CT nature and the same orbital symmetry the spin-orbit coupling between these states is close to zero (but not strictly, usually around 1 cm⁻¹), however, accounting for the very small energy gap between these states, the final rate of rISC can still reach 107 s⁻¹ [24]. However, there are many efficient TADF emitters (see for example Scheme 1 in Ref. [25] and references therein) that demonstrate quite large singlet-triplet splitting parameter (more than 0.15 eV). There are also few models that explain such kind of TADF. Namely, (1) the Gibson-Monkman-Penfold (GMP) mechanism [26-28] that implies a vibronic coupling between the two low-lying triplet states of different orbital symmetry in second order of perturbation theory through non-adiabatic and spin-orbit coupling interactions. This mechanism has been confirmed by much experimental evidence during the last few years [29-31]; (2) the Ogiwara-Wakikawa-Ikoma (OWI) mechanism [32] of rISC between the quasi-degenerate ¹CT and ³CT states induced by hyperfine coupling (HFC) with the magnetic nuclei. This mechanism was also confirmed experimentally by time-resolved electron paramagnetic resonance measurements, however, in the following works it was found that the second-order vibronic coupling usually dominates over the HFC channel [27].

In the present study, we investigated the possibility to enhance TADF efficiency in methoxycarbazole and diphenylsulfone-based blue OLED emitters by tert-butyl substituents with the aim to obtain highly efficient non-doped devices. For this purpose, a series of donor-acceptor and donor-acceptor-donor TADF emitters was synthesized and characterized by experimental and theoretical approaches. Changing the number and the nature on the substituents in the donor-fragment may give the possibility to tune the S₁-T₁ gap and switch between the direct rISC and GMP rISC mediated by locally excited (LE) T₂ state similarly to the reports by Adachi et al. [33]. Organic Restronics 86 (2020) 105894

2. Results and discussion

2.1. Synthesis

A series of new D-A and D-A-D materials were synthesized (Scheme 1), featuring three 2,7-dimethoxycarbazole-based electron donating moieties and a diphenylsulfone derivative as electron acceptor unit. 2,7-Dimethoxycarbazole was obtained using a previously reported procedure [34]. New 2,7-dimethoxy-3-tertbutyl-9H-carbazole and 2,7-dimethoxy-3,6-ditertbutyl-9H-carbazole chromophores were synthesized using the Friedel–Crafts alkylation reaction of 2,7-dimethoxycarbazole with 2-chloro-2-methylpropane in nitromethane [35]. A palladium catalyzed Buchwald–Hartwig coupling reaction was used to make C-N linkage between donor and acceptor moleties to achieve six new compounds (AB93-AB98) [36].

2.2. Electrochemical and photoelectrical properties

To explore potential applications of the novel compounds, it is vital to know their energy levels not only in solution but also in the condensate stage. Electronic structure (LUMO/HOMO) of the solutions of the compounds (AB93-98) in dichloromethane was studied by cyclic voltammetry (CV). After calibration of the measurements against ferrocene, the electrochemical characteristics and CV curves of the compounds in dichloromethane were obtained (summarized in Table 1 and Fig. 1). No reduction waves were observed down to ca. -1.5 V for all compounds. In case of AB93, AB94, AB96 and AB97, the oxidation was found to be irreversible whereas for AB95 and AB-98 the CV curves up to ca. 0.76 V showed reversible behaviour, i.e. after five repeated cycles the shape of the CV curve did not change. Generally when the structure possesses a carbazole molety with non-substituted C-3 and C-6 positions the irreversible exidation is followed by formation of new carbazolylcompounds [37]. The oxidation peak values of the compounds were found in the range of 0.63-0.94 V. The HOMO energy levels were calculated using the relationship E_{SECMO} (eV) = -1.4E_{unstax} (V) - 4.8, taking the onset value from the first oxidation wave [38]. The HOMO energy levels of AB93-98 compounds were calculated to be in the range of -5.85 to -5.56 eV. The DFT-calculated (B3LYP/6-31G (d.p.)) HOMO energy levels are predicted to be in the range -5.25 to -5.12 eV in good agreement with the experimental measurements.



Scheme 1. Synthesis of derivatives of 2,7-dimethoxycarbazole and diphenylsulfone.

Oreanic Berronics 86 (2020) 105894

Table 1

A. Bucketer et al.

Electrochemical and	photoelectrical	characteristics of	AB93-96

Compound	E _{nsure} , V	E _{on,per} " V	E _{ss.pe} r" V	HOMO ^b /HOMO _{Latt} , eV	LUMO _{DED} ' eV	Entry of	$E_A^{\rm RE}/eV$
AB93	0.75	0.94	0.64	-5.85/-5.20	-1.43	>6.05	>3.79
AB94	0.75	0.82	0.68	-5.85/-5.25	-1.75	>6.05	>3.46
AB95	0.61	0.72	0.64	-5.66/-5.12	-1.55	5.97	3.29
AB96	0.70	0.82	0.66	-5.79/-5.15	-1.57	5.96	3.43
AB97	0.54	0.63	0.54	-5.56/-5.21	-1.72	6.05	2.96
AB98	0.56	0.76	0.49	-5.59/-5.19	-1.69	5.99	3.67

Each measurement was calibrated with ferrocene (Fc).

It = It -peak potentials corresponding to successive molecular oxidations.

 b $E_{\text{RCMO}}(eV) = -1.4E_{\text{master}} ax(V) - 4.8.$

* Calculated with the RSLYP/6-31G(d,p) method.

⁴ Ionization potentials of the solid samples were estimated by electron photoemission in air.

^f Electron affinity.



Fig. 1. Cyclic voltammograms of AB93-98 at 10⁻³ mol L⁻¹ in a solution of argon-purged TBAP (0.1 M) in CH₂C₂, v = 50 mV/s (left) and photoemission spectra (right).

In addition, the ionization potentials (\$55) were determined for vacuum-deposited films of compounds AB93-98 by the electron photoemission technique since these compounds are designed for solidstate electronic devices. The IPS values are higher than 5.96 eV for all compounds (AB93-98). Exact IPES values were not obtained for compounds AB93 and AB94 due to limitation of the electron photoemission technique performed in air due to deep-UV (<200 nm) absorption by oxygen. Compared with the CV results higher $I_{\rm P}^{\rm pis}$ values can be the result of strong intermolecular interactions (high concentration of hydrogen bonding (~2.5-2.6 A) interactions) between molecules in the solid state (Figs. S1 and S2) [39]. Nevertheless, good hole-injection from anode to AB93-AB98 can be expected when appropriate hole-injecting layers are used. Taking optical band gaps $(E_{\pi}^{\rm opt})$ which were estimated for AB93-AB98 using wavelength of the onset of absorption of their films (Table 3, Fig. 2a), their electron affinities (E48) were calculated according to the formula $E_A^{PES} = I_F^{PES} - E_F^{PES}$. The E_A^{PES} values for compounds AB93-AB98 display absent of difficulties of electron injections in their films.

2.3. Thermal properties

To determine technological limitations for compounds AB93–98 using the thermal deposition technique, the thermal stability ($T_{d(-564)}$) and the thermal transitions (T_p , T_{co} , T_m) of AB93–98 were investigated by a thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) under nitrogen atmosphere. The thermal characteristics are collected in Table 2, 5% weight loss temperatures of the compounds possessing D-A structure (AB93, AB95, AB96) range from 332 °C to 351 °C, while respective D-A-D compounds showed by 41–81 °C higher T_d (5%) values (Fig. S3). This observation can apparently be explained by higher molecular weight of D-A-D molecules (AB94, AB97, AB98) and/ or by increased number of methoxy and tert-butyl groups resulting in stronger intermolecular interactions (Figs. S1 and S2) [40]. The similar tendency was observed analysing T_a endothermic peaks from DSC 1st heating scan. The final compounds (AB93-98) were isolated as crystalline substances, therefore, for all of them T_m values ranging from 226 to 313 "Cwere detected. In case of D-A compounds (AB93, AB95, AB96) the melting point values were found to be higher than 225 °C, while, in the case of disubstituted derivatives, the Tm peaks were shifted to higher temperature by 40-70 °C. During DSC cooling scans for all compounds, except AB95 (T_{cr} = 202 °C), no exothermic crystallization peaks were observed and amorphous solids was formed. Therefore, during the 2th heating scan the samples of AB93, 94, 96, 97, 98 showed glass transitions in the range of 71 "C and 190 "C. In the cases of AB94 and AB98, no other signals were observed. Meanwhile, compounds AB93, AB96 and AB97 in the 2nd heating scan showed exothermic (91 °C, 218 °C, 230 °C) and endothermic (226 °C, 249 °C, 353 °C) peaks of crystallization and melting processes, respectively (Fig. \$4).

2.4. Photophysical properties and theoretical support

To investigate the effects of different methoxy and net-butyl substituents of carbazole and diphenylsulfone derivatives AB93-AB98 on their electronic structures in the ground state, their steady-state UV-vis absorption spectra were recorded in liquid and condensate stages. Tetrahydrofuran (THF) solutions of AB93 and AB96 compounds demonstrate a high-energy absorption band peaking at 309–318 nm. The shape of this UV band is very similar to the absorption profile of the 2,7-OMe substituted carbazole unit meaning that the main absorption bands in the absorption spectra of compounds AB93 and AB96 A. Buchskov et al.

Organic Risconnics 66 (2020) 105894



Fig. 2. Absorption (a) and PL (b) spectra, PL decay curves (c, d) and PL and phosphorescence spectra at 77% (c) of solutions (a, b, c) and films (a, b, d, e) of AB93-AD98 at room temperature if otherwise not indicated.

correspond to the local excitations in carbaoole molety [34]. Intensive absorption shoulders are observed in the range of ca. 340-365 nm for the art-butyl-substituted compounds AB94, AB95, AB97, AB98 which also can be attributed to the local excitations in carbanole moleties with alightly changed electronic configurations due to the art-butyl substitutions. In accordance with the theoretical calculations (Fig. 95), HOMO and LUMO orbitals of compounds AB93-AB98 are well-separated due to their donor-screptor molecular structures. Therefore, intranolecular charge transfer (ICT) transitions as well as formation of additional lower-energy absorption hands are expected. However, the expected ICT bands were not detected for these compounds in THF solutions because of low intensity if these transitions due to the strong space separation between HOMO and LUMO wave functions (Fig. S5) In cases of the less pole tohene solutions, the similar absorption spectra were obtained for AB93-AB98 displaying absore of solvatochromic effects in absorption of their solutions (Fig. S5). Interentingly, well-observed ICT transitions were observed for the films of AB93-AB98 (Fig. 2a, insert) apparently because of the relatively flexible A. Bucinskas et al.

Table 5

The energies of the S₁, T₁ and T₂ states calculated by the (COSMO)-TD DFT/PBED/TZP method in a vertical (vert.) approximation based on T₁ state geometry. Corresponding S₁-T₁, S₂-T₂ energy gaps and SOC matrix elements are also presented.

Compound	E(S _k) _{cont} eV	$E(T_1)_{\rm cons} \ eV$	$E(T_2)_{\rm cont}~{\rm eV}$	$\Delta I_{STT(south} \; \mathrm{eV}$	$\Delta E_{\rm STReedy} eV$	$\langle S_k \hat{H}_{gg} T_k \rangle$, cm ⁻¹	$(S_1 \hat{H}_{S0} T_2), \text{ cm}^{-1}$	$\langle T_1 \hat{H}_{00} T_2 \rangle$, cm ⁻¹
A893	3.02	2.32	2.97	67	0.050	0.37	0.18	0.54
A894	2.69	2.46	2.69	0.23	0.007	0.46	0.07	0.64
A895	2.73	2.44	2.73	0.29	0.003	0.47	0.07	0.66
A896	2.75	2.45	2.73	0.30	0.0181	0.49	0.05	0.69
AB97	2.67	2.45	2.68	0.22	-0.0106	0.50	0.12	0.72
A899	2.66	2.43	2.68	0.23	-0.0252	0.49	0.14	0.69

component (65%) into the PL lifetime measured for the AB98 in a solid film state. Because of considerable involving of dark T₁ states into the emissive process (by T₁-S₁ rISC), AB98 emitter demonstrates the highest photoluminescence quantum yield (Table 3) and the brightness of the corresponding OLED is also highest among the whole series of fishricated devices.

Surprisingly, that the standalone compound AB93 which demonstrates the highest value of S1-T1 gap (measured experimentally in THF solution and thin solid film as well as calculated by different computational methods) also demonstrates a TADF behaviour in the solid film. It can probably be explained in terms of vibronic coupling between the S₁ and T₁ states. This mechanism proposed by Penfold et al. [26,27]. inplies a strong vibronic coupling between the T1 and T2 states of different nature (one of them is a charge transfer state and the second one is a local excitation (LE) state). Such a vibronic coupling $((T_1|\hat{H}_{eb}|T_2),$ where \hat{H}_{eff} is the vibronic coupling operator) actually promotes the mixing between the T1 and T2 states of LE and CT nature, respectively, in second order of perturbation theory, and was found to be very efficient (corresponding matrix element equals to 65 cm⁻¹) for the TADF emitter of D-A type called PTZ-DBTO2 [27] similar to the AB93 molecule which is also of D-A type. Moreover, the spin-orbit coupling mixing between the T, and T, states (both of CT nature for AB93 compound, Fig. 55, Table S2) also provides a mixing between these states in second order of perturbation theory. However, the values of the corresponding ($T_1|\hat{H}_{BO}|T_2$) matrix element estimated by us in this work are two orders of magnitude smaller (0.54 cm⁻¹ for compound AB93) comparing to the vibronic coupling matrix element calculated by Penfold et al. for the related PTZ-DBTO2 [27]. In our opinion, the SOC mixing between the T1 and T2 states of different nature (which is additionally selective with respect to the symmetry of corresponding spin-sublevels), could be an important factor that induces fast rISC between T1 and S1 charge-transfer states mediated by the T2 intermediate state of LE nature. The same TADF mechanism mediated by vibronic coupling could be predicted for the remaining AB94-AB97 molecules accounting for the not so high contribution of delayed fluorescence component in the PL decay curves. One should stress that among the AB94-AB97 molecules

Table 6

Characteristics of devices.

the AB95 one demonstrates the smallest S_1 - T_2 energy gap (only 0.003 eV, Table 5) and the smallest experimentally measured S_1 - T_1 gap (0.1 eV). These two factors lead to a very efficient vibronic coupling between the T_2 and S_1 states (both of CT nature, Fig. S5, Table S2) through the ³LE state as an intermediate resulting in the best performance of the corresponding OLED device (Table 4, Table 6).

2.6. Charge-transporting properties

The time-of-flight (TOF) method was used to test charge-transporting properties of vacuum-deposited films of AB93-AB98 in diode-like configuration ITO/thick tested film/Al. Low-dispersity hole transport was observed for D-A-D type compounds AB94, AB97 and AB98 being evident from the shapes of the corresponding TOF current trans in the with well observed transit times (tu) at different positive electric fields (Figs. 3a and S10). Applying negative electric fields, transit times were not observed for electrons, thus electron transport was not detected despite presence of electron accepting moieties in the molecular structure. In contrast, hole and electron transporting properties were observed for D-A type compounds AB93, AB96 and AB95 (Fig. \$10). This result can be attributed to good LUMO-LUMO overlapping between neighbouring molecules containing one donor and one acceptor in their molecular structures. HOMO and LUMO are equally distributed within the molecules (Fig. S5). Two electron donating moleties of compounds AB94, AB97 and AB98 apparently lead to the absence of the LUMO-LUMO overlapping between their neighbouring molecules in solidstate. Their LUMOs are situated on the central diphenylsulfone molety (Fig. 55).

Electric field dependences of hole and electron mobilities for the films of AB93-AB98 are plotted in Fig. 3b. Compound AB98 was characterized by the highest hole mobility of 2.5×10^{-6} cm² V⁻¹s⁻¹ at electric field of 3.6×10^{5} V/cm while compound AB96 was characterized by the lowest hole mobility of 6.2×10^{-7} cm² V⁻¹s⁻¹ at the same electric field. Such hole mobilities are considerably lower than those of widely known carbazole-based hole-transporting materials such as mCP or TCTA [41,42]. However, charge mobility values are in good agreement with those of TADF emitters having highly twisted molecular

Device	V_m Brightness, cd/m ² (Max. current efficiency,	Max. power efficiency,	Max. EQE, %		
		194)	od/A	im/W	Max	at 100 cd/ m ²	at 500 cd/ m ²
IT0/Gd/2CzOl/DPEP0/AB93/TSP01/ TPB/Ca/AI	4.8	4800	6.0	1.2	2.3	2.25	2.17
TO/Gil/2CiO/DPIPO/ABH/TSP01/ TPIL/Ci/Al	3.8	10 000	6.0	2.6	2.5	2,1	2.5
TO/Gil/2CiCk/DPEPO/AB95/TSP01/ TPEI/Ci/Al	4.6	25 000	24.7	7.5	9.0	6.4	7.7
ITO/Cul/2CuCN/DPIPO/AB96/TSP01/ TPBI/Cu/AI	3.2	8820	15.0	7.0	6.5	5.6	6.4
ITO/Gal/2CaOl/DPIPO/AB97/TSP01/ TPBI/Ca/Al	5.0	1200	2.7	0.7	1.1	0.9	1.1
ITO/Cul/2CuCN/DPEPO/AB98/TSPO1/ TPBI/Cu/AI	4.8	43000	17.0	5.2	7.7	5.0	6.4

A. PARTICULAR OF AL

Organic Incorporate No. (2020). 10:5894



Fig. 3. TOF signals for holes observed for the film of AI98 and charge mobilities versus electric field plots for the films of compounds AI90-AI98.

structures [43]. At the same electric field, hole mobilities increase in the order AB93-AB96-AB95-AB94-AB97-AB98. This order is practically the same as that of electron donating abilities of the donor moieties present in the corresponding molecular structures. Since the studied compounds contain the same accepting unit, the similar electron mobilities were observed at electric field of 3.6 × 10⁵ V/cm.

2.7. Device fabrication and characterization

To test electroluminescent properties of AB93-AB98 as TADF emitters in non-doped OLEDs, multilayer OLEDs were fabricated with device structure ITO/Cul(8 nm)/2CZNC(20 nm)/DPEPO(10 nm)/EML(30 nm)/TSPO1(8 nm)/TPB1(40 nm)/Ca/Al(200 nm) (Table 6, Figs. 4, S11, S12) where Cul and 2C2NC (6-methoxy-N2,N4-bis(9-octyl-9H-carbazol-3-yi)-1,3,5-triazine-2,4-diamine [44] were used as hole-injection and hole-transporting layers, respectively. Additionally, DPEPO was used as exciton adjusting layer (EAL) between the HTL and active layer via energy level regulation, simulation of optical density distribution and charge transport analyses [45–47]. TPB [48] and TSPO1 [49] were used as an electron-transporting and an exciton-blocking layers, respectively.

The EL spectra of devices are similar to PL spectra of solid state films (solution) of compounds and are characterized by two maxima in the blue and green regions of spectra (Figs. 2 and 4). The OLEDs based on emitters AB95 and AB98 demonstrate the highest brightness (25000 and 43000 cd/m2, respectively) and highest EQE values (9% and 7.7%, respectively) among the whole series of constructed devices (Fig. 4, Table 6). One can assume that the emitter AB95 demonstrates the most efficient TADF by the GMP mechanism (the T2-S1 gap is smallest among the AB93-AB98 series), while the AB98 emitter demonstrates the most efficient thermally activated rISC between the S1 and T1 states (i.e. most efficient direct TADF). The maximum brightness of OLED based on the EML AB98 is higher than the maximum brightness of the devices based on the EML AB95. However, the external quantum efficiency of the AB98-based device is smaller than that of the AB95-based devices (Table 6). The reason for that, most likely, can be the bipolar charge transport of compound AB95 with well-balanced hole and electron mobilities while compound AB98 showed only hole-transporting properties (Fig. 3b). Thus, a more efficient electron/hole hopping rates between the close-packed neighbouring AB95 molecules rather than between the branched AB98 molecules can be predicted (the voluminous substituents from both D-sides in AB98 molecule prevent exciton migration in bulk EML). In principal, one can observe a correlation between the brightness/EQE and calculated S1-T2 energy gap in the row AB93>AB94>AB95<AB96<AB97 that actually indicates the

predominant role of the energy gap in GMP mechanism efficiency, while the T1-T2 vibronic coupling should be closely similar for these emitters. The standalone compound AB98 demonstrates the highest photoluminescence quantum yield - twice higher relative to related AB93-AB97 species. The reason for that is an efficient direct rISC between the S1 and T1 states (due to the smallest S1-T1 gap less than 0.1 eV) in which the dark triplet state produces delayed emission in the µs time scale. In this case we can propose a switching between the GMP and direct TADF mechanisms turning from the D-A AB95 molecule to D-A-D AB98 (or from AB97 to AB98 by introducing two additional electron-donative t-Bu groups). Here we would like to clarify a principal difference between two abovementioned TADF mechanisms (GMP 18, direct TADF) and how we justify the switching between them. One can see from Tables 3 and 4, all the studied molecules (except AB98 compound) demonstrate the large S₁-T₁ energy splitting unfavourable for the T₁-S₁ RISC. The TADF through the T1-S1 RISC can be called "direct TADF" and its efficiency is proportional to the spin-orbit coupling matrix element between these states and inversely proportional to the S1-T1 energy gap. Therefore, the GMP mechanism is predicted for AB93-AB97 compounds that possess considerably larger S1-T1 energy splitting comparing to AB98. GMP mechanism means a spin-vibronic coupling between T1 and T2 states of LE and CT nature, respectively, and the RISC to S1 occurs from the T2 coupled state. By introducing the t-Bu groups into the 2,7-dimethoxycarbazole donor molety we actually induce the narrowing of S1-T1 gap that actually leads to the activation of RISC between S1 (CT) and T1 (LE) states of different nature and we obtain the direct TADF behaviour in case of AB98 compound with seems to be more efficient way to populate the S₁ state comparing with GMP mechanism (the delayed fluorescence contribution and final PLQY for AB98 compound are highest among the whole series of AB93-AB98 molecules, Table 3).

Finally, we should note that all the fabricated OLEDs are characterized by a low turn-on voltage (<5V). Additionally, the EQE roll-off of all these devices is insignificant.

2.8. Role of t-Bu groups in efficiency of OLEDs

Analyzing the performance of the OLEDs based on binary D-A molecules AB93 (no t-Bu), AB96 (1 t-Bu) and AB95 (2 t-Bu) the adding of each next t-Bu group improves the efficiency of the OLED (brightness as well as EQE and other lighting characteristics, Table 6). At the same time the singlet-triplet splitting between the S_1 and T_2 states ($\Delta E_{SUT2(rest)}$) for the D-A compounds correlates well with the number of the t-Bu groups and EQE of corresponding OLEDs (AB93-0tBu EQE/ $\Delta E_{SUT2(rest)}$) = 2.3/ 0.05eV, AB96-1tBu 6.5/0.018eV, AB95-2tBu 9.0/0.003eV); i.e. the A. Bucinekee at al.

Organic Reconnect N5 (2020) 105894



Fig. 4. The IL spectra of devices based on AB95, AB96 and AB98 (left) and curvent density-colcage and luminance-voltage, power efficiency - current density, curvent efficiency - current density (insertion up) and external quantum efficiency - current density (insertion down) of devices.

chanian electron/hole hopping process in bulk AB97 film. wei and olecules 3. Conclusions

smaller $\Delta E_{\rm MTE2(1000)}$ value the higher efficiency of GMP TADF mechanism and the higher EQE of OLED. Correlation between $\Delta E_{\rm STE2(1000)}$ and number of tBu groups is also clear for the double-donor D-A-D molecules (AB94-0tBu 0.007 eV, AB97-2tBu -0.0106 eV, AB98-4tBu -0.0252). However, AB97 compound looks like standalone compound which demonstrate the smallest efficiency towards OLED performance (AB94-0tBu EQE - 2.5%, AB97-2tBu 1,1%, AB98-4tBu 7.5%). Most likely it is because of morphology of the film of AB97 which is unforwards before efficient electron transport. This presumption is based on the results of TOF experiments discussed in the previous sub-section. Indeed, AB97-Dated OLED demonstrates the highest V_{an} voltage among all other OLEDs constructed by the same scheme. It means that in the case of AB97 the positive effect of two 6-Bu groups on enhancement of vibronically-induced TADF efficiency is neglected by non-balanced

TADF emittens with donor-acceptor or donor-acceptor-donor structure containing 2,7-dimethoxycarbasole donor moiety and diphenylsulfone acceptor unit were synthesized and characterized. The slight modification of 2,7-dimethoxycarbasole unit with tert-butyl groups made it possible to obtain compounds with higher electrochemical and thermal stability (5% weight loss temperature exceeding 410 °C), higher glass transition temperatures (reaching 100 °C). Solvatochromic effects in PL spectra of the solutions (THF, tolasene) of the compounds were detected and emission intensity increase after deoxygenation of tolasne solutions was observed. The TADF phenomenon was proven for all the

A. Rucitaker et al.

studied emitters as a consequence of low values of excited singlet-triplet energy differences (0.17–0.46 eV). Strong delayed fluorescence with the lifetimes in µs scale was observed for the solid samples. Based on the systematic photophysical characterization of the studied emitters and comparing the performance of the corresponding light-emitting diodes it is possible postulate a switching between the vibronically-induced TADF mechanism mediated by the T₂ excited state to the direct TADF mechanism regulated by the reverse inser-system crossing rate between the S₁ and T₁ states. Such a change of the TADF mechanism is caused by a necroseing of the S₁-T₁ energy gap due to the slight modification of the structure of the donor fragments. The synthesized compounds were employed as emitters in non-doped sky-blue OLEDs with maximum enternal quantum efficiency and brightness values of 0.0% and 43000 cdm², nepectively. These lighting characteristics are comparable to the state-of-art neulin in a field of non-doped sky-blue OLEDs.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This research was funded by European Social Fund (Project No 09.3.3-LMT-K-712-02-0105). PS and KI acknowledged the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Sklodowska-Curie grant agreement No 823720 for the received funding. This work was also supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (projects no. 0117/0003908 and 01190100259). G.B. and H.Å. also thankful for the financial support by the Olle English Byggmistare foundation (contract No. 189-0223). The quantum chemical calculations were performed with computational resources provided by the High Performance Computing Center North (HPC2N) in Umek, Sweden, through the project "Multiphysics Modeling of Molecular Materials' SNIC 2019/2-41.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi. org/10.1016/j.regel.2020.105894.

References

- [1] C.W. Tang, K.A. Vasilpler, Organic electrolamineneous diselse, Appl. Phys. Lett. 55 (1987) 415–415.
- [2] T. Tarrezzi, Progress in distribution over devices using maleratic thin films, MRS Ball, (1907) 197-45.
- [3] C. Adechi, M.A. Baida, M.E. Thompson, S.R. Ferrer, North 100% internal phospharements efficiency in an experie light-enzyting dorine, J. Appl. Phys. 49 (2020) 5046–5052.
- [4] G. Rarphellov, B. Minaev, H. Agera, Theory and introduction of the phospharmacener physicametron, Chem. Rev. 317 (2017) 6530–6537.
- [5] H. Cayama, E. Gaanid, K. Dona, R. Gamera, G. Adachi, Elgiby efficient styp.
- Agin emitting diales from delityed flavourness, Nonzo 400 (2012) 214–256.
 Y. Lin, C. Li, Z. Ron, S. Yan, M.R. Reyre, All-separate thermality actioned delayed flavourness statistical for organic light-emitting diales. Nat. Rev. Mater. 3 (2019)
- [7] J.-H. Lee, C.-H. Chen, F.-H. Lee, H.-Y. Liu, M. Lusing, T.-G. Chin, C.-F. Lin, Water segmic light-sentring distinc current suma, challenges, and farm surfault, 3. Mater. Chem. C. 7 (2010) 3074–5840.
- [40] A.C. Girbinti, B.W. D'Andriah, M.S. Worver, P.B. Machanajo, J.J. Brewn, M. E. Theopeus, S.R. Terreni, Institute hustinator lies in phosphareanna annalimatientic openic Spip embring devices due in himsleriche annihiliation reaction 3. Anni, Phys. 101 (2019), 044508.
- [9] J. Lies, C. Joong, T. Tanaguda, C. Columa, M.J. Thompson, K.B. Furrett, Han resched enter management for long-level kine phospharescent organic Tyle ordering disdex, Nucl. Contemps. In (2017) 15596.
- [20] T. Charterjee, K. T. Wang, Despective an loss materials for thermally activated delayed finances are argunic light emitting diades, *Adv. Opt. Mater.* 7 (2019) 1990/001.

Organic Bistronics AS (2020) 105814

- [11] J. Tang, J. Mao, S. Xio, Y. Zhang, S. Lin, J. Huan, J. Xu, Z. Chi, M.P. Aldred, Investment automous in segurite thermology services of delayed fluorescence: naturalish, Chem. Son. Net. 90 (2017) 015–1016.
- [12] A. Endo, E. Soin, K. Yushimma, T. Sai, A. Kewada, H. Myanaki, C. Ashehi, Efficient op-environment of tripler environments into a singler chart and its applications for constraint lader and related where there is a transitional sector. Nature 10, 1997.
- (13) T. A. Lin, T. Charterjos, W.-L. Taol, W. & Lin, H. (2011), (IICD02, [13] T. A. Lin, T. Charterjos, W.-L. Taol, W. & Lin, H.-J. Wa, M. Jano, K.-C. Pan, C.-L. YL, C. L. Charay, K.-T. Wong, C.-C. Wu, Sky-blue acquesic light entriting dush with 57% surveyed quantum efficiency using thermally activated delayed filosometron from spin-socialize hydroid, Adv. Intervel (2010) 1775 (2010).
- [14] X. Yong, Q. Bas, T. Bhan, J. Li, Y. Goo, F. Liu, H. Liu, Q. Peng, B. Yang, Y. Li, P. Lu, Efficient coordoped biase fluoreneous segaric tight-sentring diodes. (OkiEb) with a Nigh-sentroid quantum efficiency of 9-485 Q TOOC of m.⁻² based on physical free distribution in efficiency of 9-485 Q. Fitter, Manux. 28 (2018) 17050015.
- [15] G. Gybendarte-Kanitokino, D. Webnick, Y. Manalu, O. Borekanogi, A. Borbukan, G. Bagditatan, J.V. Graindericita, Aggregation-enhanced eminimum and thermality activated division fluorescence of decinatives of 9-phengl-4 H startisecols, effects of methods and net-borph substituents, Chem. Rev. J. 24 (2010) 0641–0001.
- [16] J. Lins, S. Gong, Y. Gu, T. Chen, Y. Li, C. Storg, G. Xio, C. Yang, Multi-codomic serapsulation on a simple strategy for the constrainties of solution-proceed, new depost permity activated delayed finantiestoce emittees, J. Mater. Cham. C. 4 (2016) 2442–2446.
- [17] J. Zhao, Z. Yaog, X. Chou, J. Xie, T. Liu, Z. Chi, Z. Yaog, V. Zhang, M.P. Akhud, Z. Chi, Efficient triplet harvesting in flavoreneous-TATE hybrid scatter-schite organic light-ordining dedex with a fully non-deped device configuration, 1. Internet Science, 10 (2019) 1011.
- J. Meson, Cham. C. 6 (2018) 4057–4054.
 G. Kuron, D. Benerickon, J. Astronaux, C. Molaskana, D. Godelka, B. Volpolat, J. Y. Gradulovito, S. Javina, K. Castenitar, Supportion of homopheneses industri https://genesking.for-orderand-UNIP performance. J. Molas. (Europhenese) 11502–11531.
- [10] M. Chim, Y. Yann, J. Mung, W.-C. Chim, L.-J. Shi, L.-G. Shu, P. Lu, Q.-S. Tung, Q.-D. Yang, J. Yu, M.-Y. Chan, C.-S. Lin, Mouri hipping phenarchysicalization distribution design for a constaged integrabate content with high stagist matters yields, Adv. Opt. Mater. 3 (2015) 12115–1219.
- [20] J. Li, X. Lian, M. Yu, L. Li, J. (Barnj, H. Wang, R. Xu, Deep-blue chermolity activated delayed fluore-control-defaultration with technical single-strategy gap for law real-off-host-dependent and personal segment light-strategy diolog, Dysc Pigma are 140 (2027) 79–46.
- [21] J. U. E. Phang, E. Wang, E. Zhoo, J. Xin, F. Zhang, H. Wang, K. Gun, Zuyang articluse-collision-derivative with appropriate-backened embeddon and erobound theoready activated delayed thearescopes in autorphase plane for bigHy efficient manifold like expanie light-emitting diales, Adv. Ipt. Mater. 6 (2018) 7701256.
- [22] X.-L. Chen, J.-H. Jin, B. Yu, J.-C. Lian, M.-X. Yang, G.-Z. Liu, Combining chargetransfer performs to achieve unique riserantly activated delayed theoremeteremittees for high-performance solution-presented, and deped thus OLIDA, Angew. (Data, 1a), 561–561 (2017) 15496–55008.
- [20] LS, Fuch, E. Marsuns, N. Alarava, T. Tamada, high-performance allocated excitotion based thermally activitied delayed fluorescence endermic methodological architecturation for consumming achieving methodological control of fulfillation triples-shigher spin methodological, Adv. Funct. Many. 20 (2010) 1002001.
- [24] D.E. Samiren, B. Ein, V. Coropensen, J.-L. Involas, Dy-conversion interpreters crusting cores to organic entiries for theoremly activated delayed fluoreneous/ surpact of the surveys of slight we triplet extended mass, J. Am. (Dem. Soc. 179 (2007) 4042–4051.
- [25] H. Ku, C. Zhang, J. L. Bardas, Kullable performance with mored image-separated functions of the singlet-triplet gap in organic senters for thermally activated delayed fluoresense, J. Chem. Theor. Comput. 13 (2015) 2651. 2656.
- [26] M.K. Etheringman, J. Gibson, 6LF. Hoggloberham, T.J. Poulold, A.P. Monimum, Revealing the spin elbrank coupling mechanism of thermally activated delayed Bacteneouses, Nat. Commun. 7 (2016) 1 MeR.
 [27] J. Ultran, A.P. Mockimu, T.J. Workid, The Impactance of elbrank coupling for
- [27] J. Libran, A.P. Morkinys, T.J. Swinkl, The importance of themaic coupling for reflector revense intersystem resoluting in the readly senicated delegal flataministic molecular, Cherribert2ann 17 (2016) 2963–2961.
- [28] T. J. Peutodi, E. Galderoperger, C. Donief, C.M. Martan, hype-chemic mechanism file interpreten crossing. Divers. Rev. L10 (2018) 4675-7025.[29] X. Li, G. Baryshicker, C. Deyg, X. Bao, B. Wu, Y. Zhou, H. Agren, L. Zhu, A theo-
- [29] X. Li, G. Baryhichter, C. Brog, S. Bao, B. Wu, T. Zhou, H. Agren, L. Zhu, A theodistocional reducative cosing strategy on minicolorization frameworks thermally intriviated delayed fluorescence dual coloration, Nat. Commun. 10 (20119) 751.
- [20] B. D. Z. Li, Y. Mei, F. Line, Y. Wang, L. Zhao, Y. Zhang, Mularnine anglueriting of thermally seriouted deleyed theorement exciting to the concurrently actions high performance and reduced efficiency coli-off in organic light-senitring disks, J. Mater. Chem. C 7 (2019) 1986–1979.
- [20] H. Nugla, X.-K. Chen, H. Nakamurati, T. Dinmitak, M. Miyajima, H. Nomoka, Y. Kadiana, J.-L. Bentin, C. Adachi, Cittlead outs of intermediate intermediate for spin-flip preservation in charge-transformype argumic molecular infits multiple information and interpreters, New Nation, 39 (2004) 1100–11010.
- [32] T. Oghratia, Y. Walikasca, T. Roma, Mechanism of interreption crossing of thermody arrivated delayed discoverence maleralis, J. Phys. (Zens. 119 (2015) 2415–2416.
- [20] Q. Zhong, J. Li, E. Shiro, S. Hanng, A. Himta, H. Miynashi, C. Adachi, Design of efficient thermally activated delayed therescence materials for pury blue organic light emitting dialos, J. Am. Open. Soc. 134 (2012) 14706–14709.
- [34] T. Sallenavi, A. Barinskis, S. Salman, D. Volpinak, G. Berrikorepi, V. Bilmako, J. Y. Grandericher, G. Sid, Involutivity of roduct and optical properties of distributive sectors.

7. Ivaniuk, K., Pidluzhna, A., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Kovtun, Y. P., Hotra, Z., Minaev, B. F., & Ågren, H. (2020). BODIPY-core 1,7-diphenyl-substituted derivatives for photovoltaics and OLED applications. Dyes and Pigments, 175, 108123. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108123</u> (**Scopus, Q1**). (результати представлені в розділі 7)

Journal Pre-proof

BODIPY-core derivatives for photovoltaics and OLED applications: Studies of a series of 1,7-diphenyl-substituted BODIPY dyes

K. Ivaniuk, A. Pidluzhna, P. Stakhira, G.V. Baryshnikov, Y.P. Kovtun, Z. Hotra, B.F. Minaev, H. Ågren

PII: S0143-7208(19)31844-3 DOI: https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108123

Reference: DYPI 108123

To appear in: Dyes and Pigments

Received Date: 2 August 2019

Revised Date: 9 December 2019

Accepted Date: 9 December 2019

Please cite this article as: Ivaniuk K, Pidluzhna A, Stakhira P, Baryshnikov GV, Kovtun YP, Hotra Z, Minaev BF, Ågren H, BODIPY-core derivatives for photovoltaics and OLED applications: Studies of a series of 1,7-diphenyl-substituted BODIPY dyes, *Dyes and Pigments* (2020), doi: https://doi.org/10.1016/ j.dyepig.2019.108123.

This is a PDF file of an article that has undergone enhancements after acceptance, such as the addition of a cover page and metadata, and formatting for readability, but it is not yet the definitive version of record. This version will undergo additional copyediting, typesetting and review before it is published in its final form, but we are providing this version to give early visibility of the article. Please note that, during the production process, errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

© 2019 Published by Elsevier Ltd.



287

BODIPY-core derivatives for photovoltaics and OLED applications: Studies of a series of 1,7-diphenyl-substituted BODIPY dyes

K. Ivaniuk, A. Pidluzhna, P. Stakhira, G. V. Baryshnikov, bc. Y. P. Kovtun, Z. Hotra, ac B. F. Minaev, H. Ågren^{bf}

4 Lviv Polytechnic National University, Stepan Bandera 12, 79013, Lviv, Ukraine

^b Division of Theoretical Chemistry and Biology, School of Engineering Sciences in Chemistry,

Biotechnology and Health, KTH Royal Institute of Technology, 10691, Stockholm, Sweden

^e Department of Chemistry and Nanomaterials Science, Bohdan Khmelnytsky National University, 18031, Cherkasy, Ukraine

> ^dInstitute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine

⁴Rzeszow University of Technology, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959, Rzeszów, Poland ⁶College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004,

P.R. China

Abstract

In the current study we demonstrate an application of four previously synthesized 1,7diphenyl-substituted BODIPY species for inverted photovoltaic cells and for organic lightemitting devices (OLEDs). Depending on the type of substituents or annulation of the pyridone rings these dyes exhibit spectral properties in the broad visible region up to the nearinfrared wavelengths. All the studied compounds show very strong visible absorption that can be ascribed to the low lying LUMO levels making them electronically suitable as acceptors for many donor materials. The best fabricated inverted photovoltaic device based on the BODYPI-core derivative demonstrates a power conversion efficiency equal to 1.36% which is close to previously published reports for related species. The two kinds of deep red OLEDs (doped and undoped) with narrow electroluminescence spectra (full width at half maximum up to 45 nm) have been fabricated. The maximum brightness 3900 cd m⁻² and external quantum efficiency 2.3% were achieved for the best OLED structure.



Graphical abstract
1. Introduction

Derivatives of BODIPY (IUPAC name is 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene) have attracted growing attention during recent years as promising materials for organic lightemitting diodes [1-4], biosensors [3], solar energy convertors [5, 6] and telecommunication technologies [1]. Generally, the luminescence of BODIPY dyes in the solid state is significantly suppressed due to the strong π - π stacking interactions between the rigid BODIPY planes, which lead to fluorescence self-quenching not only in the solid state but also in solutions at high concentration of BODIPY dyes. A further reason for the efficient fluorescence self-quenching of BODIPY dyes is the very small Stokes shift (5-20 nm) which leads to reabsorption of the emitted light. On the other hand, the BODIPY-core dyes usually possess attractive properties like excellent thermal, chemical, and photochemical stability, high molar absorption coefficients (up 105 M-1 cm-1 order of magnitude), comparatively high fluorescence quantum yields in dilute solutions, general insensitivity to both solvent polarity and pH of the environment, large cross-section for multiphoton excitation, lack of ionic charge, a good solubility in organic solvents. [7-19]. Yet another advantage of BODIPY dyes is that it is possible to modulate their fluorescence wavelength in the whole visible region by simple chemical modifications as was, for example, demonstrated in Refs. [20-23]. In this respect BODIPY dyes seem to be good candidates for deep-red light harvesting which can be useful for organic photovoltaics. It is also known that BODIPY derivatives are characterized by a very low-lying (dark) first excited triplet state (T1) relative to the first excited singlet state (S1) that makes it possible to observe the triplet-triplet annihilation (TTA) phenomenon [24-26] and convert red/NIR guanta into UV-Vis light, being useful for sensing applications.

The fact that BODIPY-based dyes usually are characterized by narrow fluorescence spectra [7-23] is especially important for their implementation in the framework of red-greenblue (RGB) models for sensor technologies. In this respect, a design that widens the small Stokes shifts and decreases the π - π stacking interactions would open up perspectives for utilization of BODIPY derivatives in high-contrast OLEDs. In this work we have implemented the previously synthesized series of 1,7-diphenyl-substituted BODIPY dyes (compound 1–4 in Figure 1) with different substituents in α - and β -positions of the BODIPY core and with fused one or two pyridine-2(1*H*)-one rings [20-23] into multilayered OLEDs and photovoltaic heterostructures.



Figure 1. BODIPY derivatives studied in the current work.

The studied BODIPY derivatives are characterized by acceptable Stokes shifts (16-28 nm) and contain voluminous outer substituents that prevent reabsorption and aggregationinduced quenching. As a result, deep red OLEDs (electroluminescence maxima at 655 and 695 nm) with narrow electroluminescence spectra, maximum brightness 3900 Cd m⁻² and external quantum efficiency 2.3% have been fabricated which is at the same level as the current state of the art for the series of BODIPY-based red/NIR OLEDs (EL maximum >650 nm) [4, 27, 28].

The photovoltaic cells fabricated in this work demonstrate a power conversion efficiency (η) in the range 0.2-1.4% meaning that the BODIPY derivatives can be used for light harvesting in the red region (absorption maxima in the range 520-660 nm for the different studied species). Our quantum-chemical calculations of electronic structure and spectra of the studied BODIPY derivatives together with comprehensive spectroscopic and electrochemical measurements support the fundamental understanding of the photophysical processes occurring at the molecular level in BODIPY-core materials both in solution and in the solid state.

2.Experimental details

2.1. Cyclic voltammetry

Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out in the classic three-electrode system in 0.1 M solution of Bu₄NPF₆ (TCI 98%) in CH₂Cl₂ (Sigma-Aldrich, Chromasolv for HPLC) as a supporting electrolyte. A Pt disc was used as working electrode, a Pt spiral as a counter electrode, and a leak less Ag/AgCl (ET069, eDAQ) as a reference electrode. The potential was calibrated versus a ferrocene/ferrocenium redox couple.

Oxidation onset potentials (E_{ox} onset) and reduction onset potentials (E_{red} onset) were estimated from intersections of tangents to the background and oxidation or reduction peak, respectively. The energies of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}) and of the lowest unoccupied molecular orbital LUMO (E_{LUMO}) were estimated from equations $E_{LUMO} = -(E_{red} \text{ onset} + 5.1)$ (eV) and $E_{HOMO} = -(E_{ex} \text{ onset} + 5.1)$ (eV) [29]. The electrochemical band gap (E_g) was then easily estimated as $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$.

2.2. Photovoltaic cells fabrication

A powder of [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), glass/ITO substrates and AI wire were purchased from Sigma-Aldrich. The regioregular poly(3-hexyltiophene) (P3HT) was purchased from Ossila labeled as P3HT M101 with the following characteristics (Mw = 65500 and Mn = 32000). Devices for the photovoltaic property investigations were fabricated with step-by-step procedure by the thermal-vacuum deposition technique. Glass/ITO substrates were washed consequently with distilled water, 2-propanol, NaOH in series and dried in air atmosphere. The principal scheme of the fabricated photovoltaic cells looks like this: ITO/PCBM(57 nm)/1-4(20 nm)/P3HT(50 nm)/MoO3(8 nm)/Al(100 nm). The thickness of the films was controlled and determined using a profilometer (Dektak XT, Bruker). The photovoltaic characteristics of the fabricated cells were measured using the semiconductor parameter analyser HP4145A and the ABET technologies Solar simulator (for the standard AM 1.5G solar spectrum, the total available power is 982 W/m²). The absorption spectra of the dyes 1-4 in the DCM solution and in the solid film were recorded on Perkin Elmer Lambda 35 spectrometer. The photoluminescence spectra (PL) and corresponding quantum yields (PLOY) measured for the DCM solutions and thin films deposited on quartz plates were recorded with the Edinburgh Instruments FLS980 spectrometer using a low repetition rate mF920H Xenon Flash lamp as the excitation source at room temperature (excitation wavelength $\lambda_{ex} = \lambda_{abs}$).

2.3. Organic light emitting diodes fabrication

The electroluminescent devices were fabricated by means of thermal vacuum evaporation of the organic compound and metal electrodes onto pre-cleaned ITO coated glass substrates with a base pressure below 10⁻⁵ Torr. The devices A and B were fabricated through step-by-step deposition of different organic layers and metal electrodes. CuI was used as hole-injection layer [30] and TPBi (2,2',2"-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)) and Bphen (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline) – as an electron-transporting layer [31,32]. The

TCTA (tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine) was implemented as a hole-transporting layer additionally [33]. The 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl CBP was used as host for compounds 2 and 3 upon the fabrication of devices C and D by means thermal vacuum codeposition [34] (dopant concentration 20%). Since Ca is highly reactive and corrodes quickly in ambient atmosphere, the Ca layer coated by 200 nm aluminium (Al) layer was used as cathode. Among the four studied compounds 1-4, only materials 2 and 3 demonstrate stable electroluminescence within OLED devices. The principal scheme of the fabricated OLEDs can be presented as follows:

A: ITO/CuI (10 nm)/TCTA (30 nm)/2(45 nm)/TPBi (15 nm)/Ca (30 nm)/Al (200 nm);

B: ITO/CuI (10 nm)/TCTA (30 nm)/3(45 nm)/TPBi (15 nm)/Ca (30 nm)/Al (200 nm);

C: ITO/Cul(10nm)/CBP:2(60nm)/Bphen(30nm)/Ca(30nm)/Al(200nm);

D: ITO/Cul(10nm)/CBP:3(60nm)/Bphen(30nm)/Ca(30nm)/Al(200nm).

The active area of the prepared devices was 2x3 mm². The current density-voltage and luminance-voltage dependences were recorded using the semiconductor parameter analyser HP4145A. Measurement of brightness was carried out using a calibrated photodiode. Electroluminescence (EL) spectra were recorded with the Ocean Optics USB2000 spectrometer.

3. Computational details

The structures of the BODIPY-core derivatives 1-4 were optimized at the B3LYP/6-31G(d) [35-37] level of density functional theory (DFT). With the same method the normal frequencies were calculated by the gradient approach to determine the true minimum of the total energy. All the vibrational mode frequencies were found to be real, which indicates true energy minimum locations. The frontier molecular orbitals (MOs) were mapped from single point energy calculations (iso-density surface values were fixed at 0.03 a.u.). The electronic excited state properties for the studied molecules (vertical absorption and fluorescence spectra) were calculated by the time-dependent (TD) DFT method [38] using the same B3LYP functional and 6-31G(d) basis set. The solvent effect on the electronic excited states energies was taken into account using the polarized-continuum model (PCM) [39] with the dichloromethane (DCM, $\varepsilon = 2.37$) as a model solvent. All the calculations were carried out using the Gaussian 16 software [40].

3. Results and discussion

3.1. Electrochemical properties

Electrochemical measurement of compounds 1-4 were performed in order to estimate accurately the energies of their HOMO and LUMO levels required for the correct choice of supporting materials upon fabrication of the OLEDs and OPV cells. The final results are summarized in Table 1. One can see from this table that the theoretically estimated energies of HOMO and LUMO levels correlate well with the experimental CV measurements. Typically, calculated HOMO energies agree well with the experimental values (deviation is within 0.4 eV), while the computed LUMO energies (and thus Eg values) are significantly overestimated relative to the CV data which is a known limitation of the DFT approximation in respect to the unoccupied molecular orbitals [29, 41]. The shapes of the frontier molecular orbitals are presented in Figure 2. Both HOMO and LUMO wave functions are of π symmetry (relative to the BODIPY core plane). One important observation is that the bonding-antibonding character for particular chemical bonds inside the BODIPY chromophore core does not change moving from HOMO to LUMO. It means that upon the electronic transition of HOMO-LUMO configuration the structure of the excited state molecules 1-4 should not change considerably. It also means that potential energy surfaces for the ground and excited electronic state of the HOMO-LUMO configuration are only a little shifted which is in line with the small experimentally observed Stokes shift between the 0-0 absorption and fluorescence maxima.

Table 1. Electrochemical properties of compounds 1-4 measured by CV method in comparison with the quantum-chemical calculations results (in parentheses).



Figure 2. The shape of frontier molecular orbitals of the compounds 1-4 calculated by the B3LYP/6-31G(d) method.

Figure 3a represents the cyclic voltammograms (CVs) recorded during reduction of the studied compounds. All CVs for compounds 1-4 reveal quasi-reversible reduction peaks. The shift of reduction potential is observed in the series of compounds. Particularly, compound 4 undergoes reduction at potential $E_{red onset}$ of 0.67 V which corresponds to E_{LUMO} of 4.21 eV implying a strong electron-acceptor character for compound 4. It is the result of the presence of two amide groups which are known as electron-deficient groups [41]. The $E_{red onset}$ potential and corresponding E_{LUMO} value for compound 2 are located between those for compounds 1 and 3 which is due to the presence of only one amide group. Similar values of $E_{red onset}$ and E_{LUMO} were recorded for compound 3. The shift of $E_{red onset}$ for compound 3 to compound 1 is related to the presence of additional phenylenevinylene groups which effectively increase conjugation owning to the resonance effect [41].

Figure 3b represents CVs recorded during oxidation of the studied compounds 1-4. The oxidation of the studied compounds was observed to be irreversible. Such behaviour is very similar to some other reported BODIPY-based compounds [42]. The incorporation of amide groups shift E_{ex onset} to lower potentials relative to the compound 1. The similar effect was observed for compound 3 due to the effect of phenylenevinylene groups.



Figure 3. Cyclic voltammograms for compounds 1-4 carried out in 1M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂ electrolyte in (a) cathodic range; (b) anodic range. Scan speed: 50 mV·s⁻¹, sample concentration: 2 mmol·dm⁻³

The analysis of electrochemical results indicates that incorporation of amide groups as well as phenylenevinylene groups has a strong influence on the electronic properties of the BODIPY derivatives due to inductive and mesomeric effects. Actually, inclusion of amide and phenylenevinylene into the initial BODIPY derivative 1 leads to LUMO stabilization (E_{LUMO} decreases) and HOMO destabilization (E_{BOMO} increases) which finally leads to energy band gap narrowing.

3.2. Photovoltaic cells performance

Considering that the studied BODIPY-core derivatives exhibit a strong absorption in the visible region (>500 nm) (Figure 4a) and variable redox chemistry, we conceived the usage of these compounds as light harvesting material in photovoltaic heterostructures. Actually, compounds 1-4 demonstrate low lying LUMO levels (Table 1), making them electronically suitable as acceptors for many electron-donor materials in bulk heterojunction solar cells [43, 44]. In the current study the P3HT material was used as the donor material [45, 46]. This material also plays the hole-transporting layer (HTL) function after the exciton dissociation [43].



Figure 4. The absorption spectra of compounds measured in DCM (a) and in the solid film (b). Schematic energy diagram of fabricated OPV cells (c). Short circuit current density (J_{sc}) vs. open circuit voltage (V_{sc}) dependences for the fabricated OPV cells (d).

The PCBM material was used as an electron transport layer (ETL). Together with ETL function PCBM material shows itself an additional light harvesting in the region 300-550 nm [47]. The best OPV cell based on compound 2 demonstrates an overall performance (η) about 1.36% (Table 2) that is comparable with similar devices based on BODIPY dyes and related acceptor species [5, 43, 48, 49]. The main photovoltaic parameters for the fabricated solar cells are also presented in Table 2, where J_{se} is the short circuit current density, V_{oe} is the open circuit voltage, and I_{max} and V_{max} are current and voltage at maximum power point P_{max} , FF is the fill factor and η is the power conversion efficiency.

One can see from the Figure 4b that the absorption spectrum of the compound 1 is significantly blue-shifted comparing to the absorption spectrum measured for diluted DCM solutions (Figure 4a). It is caused by the strong H-aggregation of compound 1 due to the formation of plane-to-plane stacking dimers [50-52]. Inclusion of the 1-butylpyridine-2(1H)-one groups and phenylenevinylene groups (in α-positions of compound 3) prevents aggregation in the solid state and the corresponding absorption spectra for compounds 2-4 are similar (just slightly broadened) to that measured in DCM solutions. The performance of the OPV cells gradually decreases in the row 2>3>4 (Table 2) which is caused by the increase of the barrier for electron injection at the interface with PCBM, respectively (LUMO level of PCBM lies at -3.7 eV, [47]).

Table 2. Average values of photovoltaic parameters and standard deviations estimated for the 3 fabricated bulk heterojunction in parallel based on every BODIPY derivative 1-4.

Compound		2	3	4
Isc, µA	-29.713±0.079	-87.203±0.088	-83.752±0.073	-1.501±0.065
Vec, mV	500±8	449±8	305±5	660±7
Imax, µA	-13.834±0.035	-41.440±0.040	-37.782±0.038	-0.780±0.021
V _{max} , mV	250±4	197±3	155±9	155±8
FF	0.230±0.004	0.208±0.005	0.230±0.009	0.122±0.005
η, %	0.60±0.03	1.36±0.04	1.00±0.07	0.20±0.04

The standalone compound 1 demonstrates the best consistence of HOMO and LUMO levels with the P3HT and PCBM adjacent layers (Table 1), but the absence of tandem coabsorption effect with the PCBM material affects the insufficient light harvesting in the yellow-red region of the visible spectrum and thus quite small overall performance of the OPV cell (0.6%, Table 2). 3.3. Computational insight into the photophysics of BODIPY derivatives.

In order to investigate the photophysical behaviour of the studied BODIPY-core derivatives 1-4 quantum-chemical TD DFT calculations of the vertical absorption and fluorescence spectra have been performed. As can be seen form Table 3 all the studied compounds demonstrate high intensities for both $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ vertical electronic transitions in excellent agreement with the high molar absorption coefficients and fluorescence quantum yields observed experimentally.

Table 3. Photophysical constants for compounds 1-4 calculated at the TD DFT level of theory in comparison with experimental data.

	λ _{abs} , nm	λ_{em} , nm	λ _{abs} (vert.),	λ_{em} (vert.),	$E_{vert}(T_1),$	Δv, nm
	(e, M ⁻¹ cm ⁻¹)*	$(\Phi_i)^*$	nm	nm	nm	
1	519 (122000)	535 (0.98)	461 [0.832]	553 [0.829]	775	92 (16)*
2	586 (95000)	614 (0.73)	461 [0.882]	600 [0.946]	964	92 (28)*
3	633 (93000)	658 (0.69)	461 [1.080]	692 [1.220]	1090	104 (25)*
4	658 (126000)	683 (0.74)	461 [1.020]	681 [1.120]	1158	104 (25)*

*measured experimentally in DCM solutions [20-23].

Oscillator strengths for corresponding vertical electronic transitions are presented in brackets. Av corresponds to the Stokes shift value.

The small differences between the vertical and adiabatic energies of fluorescent $S_1 \rightarrow S_0$ transitions (20-30 nm) implies that the shift of the S1 excited state potential energy hypersurface relative to the ground electronic state is insignificant which is a well known phenomenon for numerous rigid BODIPY derivatives [20-23]. At the same time, the Stokes shifts calculated as the difference between the energies of the vertical $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transitions are significantly overestimated relative to the experimental values. This is because of the energies of the S0-3S1 transitions are considerably overestimated relative to the experimental data, while the energies of the $S_1 \rightarrow S_0$ transitions are oppositely slightly underestimated. This limitation of TD DFT approximation in respect to BODIPY-core derivatives is well known in the literature. Particularly, Valiev et. al. have shown [52, 53] that the low-lying S1, T1 and T2 states of the related BODIPY-core systems contain a substantial contribution of double excitation configurations. Multireference methods (like XMCQDPT2 [52]) therefor give the better quantitative agreement between the experimental and theoretical electronic spectra, but at the same time such multireference approaches are computationally much more expensive. Despite this limitation of the TD DFT approach it demonstrates a good linear correlation with experiment and thus can be used to predict the nature of excited states and energies if the latter are corrected empirically [54].

Considering the low-lying positions of the T₁ state for all studied compounds 1-4 one can confirm the possible ability of these compounds to exhibit the triplet-triplet annihilation phenomenon [55] observed for some related BODIPY-core derivatives. Extremely small T₁ energies (around 1 eV) make these compounds promising for the singlet oxygen sensitization by energy transfer to oxygen from the triplet exited state of the photosensitizer molecule (BODIPY derivative in our case) [25, 56-59].

3.4. OLEDs characterization.

Accounting for the suppressed aggregation of the studied dyes in the solid state and the acceptable Stokes shifts that prevent light reabsorption and fluorescence self-quenching these materials have been chosen as emissive layers for the fabrication of organic light-emitting devices. Accounting for the PLQY values in a solid film (1 - 5%, 2 - 7%, 3 - 9%, 4 - 2%) and position of the LUMO and HOMO levels we have fabricated the OLEDs based on compounds 2 (devices A, C) and 3 (devices B, D). At the same time, compounds 1 and 4 do not demonstrate the stable electroluminescence within OLED devices. At first, we have tested compounds 2 and 3 as fluorescence emitters in undoped OLEDs (devices A and B). These OLEDs have been than optimized by using CBP as the host material that is suitable for exciton confinement with BODIPY guests 2 and 3 (devices C and D, respectively).

All fabricated OLEDs are characterized by the narrow electroluminescence (EL) spectra that is very useful for many applications (like sensitive sensors and co-emitters in multilayered OLEDs). The devices A and C are characterized by pure red emission with EL maximum at 655 nm and full width at half maximum (FWHM) equal to only 45 nm, while devices B and D sustain deeper red emission (EL maximum at 695 nm) and slightly broader EL spectra (FWHM about 60 nm). The EL spectra are stable at different applied voltage (Figure S5). Comparing the photoluminescence spectra of compounds 2 and 3 in the solid state (Figure 5) with the corresponding EL spectra of OLEDs, we can see that the latter are even narrower than the PL curves. Most likely this is due to the enhanced molecular rigidity of compounds 2 and 3 within the thin thermovacuum deposited layers in device A that affects suppressing of the fluorescence vibronic progression well observed in the PL spectra of solution-processed thin solid films (blue lines in Figure 5) and in the luminescence spectra measured in diluted DCM solutions.



Figure 5. The energy diagrams of fabricated OLEDs A, B (a) and C, D (b). The thin solid films PL spectra of the compounds 2 and 3 compared with the EL spectra of devices A-D.

The additional PL band around 525 nm (Figure 5c,d) most likely corresponds to emission from aggregates of the studied dyes that are formed in the solid film. One can also see from the absorption spectra measured in the solid film (Figure 4b), the band around 450 nm is observed for compounds 2 and 3 most probably corresponding to these aggregates. At the same time in the EL spectra of doped and undoped devices the emission band around 450 nm is clearly absent meaning that aggregates are not formed in the mixed host-guest film and also the dimer-localized excitons are not formed upon applied bias. It seems that in the neat solid state film the BODIPY dyes are partially aggregated (only partially, because of the main band is still not-shifted and most intensive) and these aggregates demonstrate the blue-shifted absorption and emission (H-type aggregates). Also, it is clear that less branched compound 3 (Figure 1) demonstrates the clearer visible PL band at 525 nm.

The lighting characteristics of the fabricated devices are presented in Figure 6 and also are summarized in the Table 4. One can conclude from these data that the designed OLEDs demonstrate stable luminance performance in a wide range of current density regimes

implying that the used BODIPY derivatives are stable with respect to the applied bias. Undoped devices A and B are characterized by a high turn-on voltage, however the optimized (doped) devices B and D expectedly demonstrate a decrease of turn on voltage (Table 4). Additionally, the usage of CBP as a host increases the external quantum efficiency and brightness of the doped devices C and D relative to the undoped ones (Figure 6, Table 4). The EQE roll-off for all these devices is insignificant, probably because of the balanced charge capture ability in the emissive layer. However, the main advantage of the fabricated devices refers to the narrow electroluminescence spectra and pure red colour CIE coordinates, which is useful for RGB scheme applications and sensitive optical sensors.

Device	V _{cn} * at 10 Cd/m ² , V	Brightness at 15 V/ max., Cd/m ²	Current efficiency, Cd/A at 100/1000	EQE,* %	CIE 1931, (x, y)
Α	6.6	1900/1900	0.45/0.47	1.3/1.3	(0.55,0.28)
В	9.0	700/3900	0.7/1.0	1.0/1.5	(0.42, 0.28)
С	6.2	2200/2200 🧾	0.7/0.6	2.0/1.9	(0.55, 0.28)
D	5.2	3800/3800	1.49/1.55	2.2/2.3	(0.42, 0.28)

Table 4. Lightning characteristics of OLEDs A-D.

'EQE – external quantum efficiency, %; V_m – turn on voltage of OLED.

Device A

Beyles B

Device D.



14

а.

12

Rija/W C Z

12

Ŀ,

11









Current density, mA/em/

(d)

Figure 6. The current density/luminance vs. voltage (a), current efficiency (CE) vs. current density (b), photoefficiency (PE) vs. current density (c) and external quantum efficiency (EQE) vs. current density (d) characteristics of OLEDs A-D.

Conclusions

In the present paper we have studied a series of BODIPY dyes functionalized by different substituents in the a/B-positions with condensed pyridine-2(1H)-one groups as light harvesting and emissive materials for bulk heterojunction solar cells and organic lightemitting diodes, respectively. The fabricated photovoltaic cells demonstrate a clear dependence between the energies of HOMO/LUMO levels of BODIPY light absorbers and overall device performance due to the rise of the energy barriers at the interface between the dye and PCBM. A similar "orbital" effect was also observed for the prepared OLEDs - very low energy of the LUMO level of the BODIPY derivatives causes a complicated electron injection into the emissive layer. Despite such limitations, the best fabricated photovoltaic device based on the BODIPY dye 2 demonstrates a performance of about 1.36% which is among the best results for the related bulk heterojunction solar cells based on various BODIPY derivatives. Doped and undoped deep red OLEDs with narrow electroluminescence spectra (full width at half maximum up to 45 nm) were fabricated in this work. The best doped device demonstrates a maximum brightness 3900 cd m-2 and external quantum efficiency of 2.3% being also at the same level as the previously published of fluorescence analogues. Theoretical calculations of the first triplet excited state energies predict a lowlying position of this state (around 1 eV) that could be useful for inducing singlet oxygen sensitization and triplet-triplet annihilation processes.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (projects no. 0117U003908 and 0119U100259). G.B. and H.Å. also thankful for the financial support by the Olle Engkvist Byggmästare foundation (contract No. 189-0223). This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 823720. The quantumchemical calculations were performed with computational resources provided by the High Performance Computing Center North (HPC2N) in Umeå, Sweden, through the project "Multiphysics Modeling of Molecular Materials" SNIC 2018-2-38.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article containing the EL spectra of devices A and B at different voltages and optimized Cartesian coordinates for the ground singlet (S₀) and excited singlet (S₁) states of compounds 1-4 can be found in the online version, at http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.XXXX.XXX.

References

 Tessler N, Medvedev V, Kazes M, Kan S, Banin U. Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes. Science 2002;295:1506.

https://doi.org/10.1126/science.1068153

[2] Qian G, Zhong Z, Luo M, Yu D, Zhang Z, Wang ZY, Ma D. Simple and efficient nearinfrared organic chromophores for light-emitting diodes with single electroluminescent emission above 1000 nm. Adv Mater 2009;21(1):111-6.

https://doi.org/10.1002/adma.200801918

[3] Escobedo JO, Rusin O, Lim S, Strongin RM. NIR dyes for bioimaging applications. Curr Op Chem Biol 2010;14(1):64-70. <u>https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2009.10.022</u>

[4] Chapran M, Angioni E, Findlay NJ, Breig B, Cherpak V, Stakhira P, Tuttle T, Volyniuk D, Grazulevicius JV, Nastishin YuA, Lavrentovich OD, Skabara PJ. An ambipolar BODIPY derivative for a white exciplex OLED and cholesteric liquid crystal laser toward multifunctional devices. ACS Appl Mater Interfaces 2017 9(5):4750-7.

https://doi.org/10.1021/acsami.6b13689

[5] Rousseau T, Cravino A, Bura T, Ulrich G, Ziessel R, Roncali J. BODIPY derivatives as donor materials for bulk heterojunction solar cells. Chem Commun 2009;13:1673-5.

https://doi.org/10.1039/B822770E

[6] Kolemen S, Cakmak Y, Erten-Ela S, Altay Y, Brendel J, Thelakkat M, Akkaya EU. Solidstate dye-sensitized solar cells using red and near-IR absorbing BODIPY sensitizers. Org Lett 2010;12(17):3812-5. <u>https://doi.org/10.1021/ol1014762</u>

[7] Loudet A, Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties. Chem Rev 2007;107:4891–932. https://doi.org/10.1021/cr078381n

[8] Ziessel R, Ulrich G, Harriman A. The chemistry of fluorescent BODIPY dyes: versatility unsurpassed. Angew Chem 2008;47:1184–201. <u>https://doi.org/10.1002/anie.200702070</u>

[9] Benstead M, Mehl GH, Boyle RW. 4,4'-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes

(BODIPYs) as components of novel light active materials. Tetrahedron 2011;67:3573-601. https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.03.028

[10] Boens N, Leen V, Dehaen W. Fluorescent indicators based on BODIPY. Chem Soc Rev 2012;41:1130–72. <u>https://doi.org/10.1039/C1CS15132K</u>

[11] Umezawa K, Citterio D, Suzuki K. New trends in near-infrared fluorophores for bioimaging. Anal Sci 2014;14:327–49. <u>https://doi.org/10.2116/analsci.30.327</u>

[12] Lu H, Mack J, Yanga Y, Shen Z. Structural modification strategies for the rational design of red/NIR region BODIPYs. Chem Soc Rev 2014;43:4778–823.

https://doi.org/10.1039/C4CS00030G

[13] Nia Y, Wu J. Far-red and near infrared BODIPY dyes: synthesis and applications for fluorescent pH probes and bio-imaging. Organ Biomol Chem 2014;12:3774–91.

https://doi.org/10.1039/C3OB42554A

[14] Sing SP, Gayathri T. Evolution of BODIPY dyes as potential sensitizers for dyesensitized solar cells. Eur J Org Chem 2014;22:4689–707;

https://doi.org/10.1002/ejoc.201400093

[15] Boens N, Verbelen B, Dehaen W. Postfunctionalization of the BODIPY core: synthesis and spectroscopy. Eur. J. Org Chem 2015;30:6577–95.

https://doi.org/10.1002/eioc.201500682

[16] Bañuelos J. BODIPY dye, the most versatile fluorophore ever? Chem Rec 2016;16:335– 48. <u>https://doi.org/10.1002/tcr.201500238</u>

[17] Zatsikha YV, Kovtun YP. The main strategies of design and applications of BODIPYs. In: Kadish KM, Smith KM, Guilard R, editors. The handbook of pophyrin science, Vol. 36. Singapore: World Scientific Publishing; 2016. p. 151–257. https://doi.org/10.1142/9789813149564_0002

[18] Clarke RG, Hall MJ. Recent developments in the synthesis of the BODIPY dyes. Adv Heterocycl Chem 2019;128:181-261. <u>https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2018.12.001</u>

[19] Kim NH, Kim D. Blue-emitting BODIPY dyes. In: R Sola- Llano, J Bañuelos-Prieto, editors. BODIPY dyes - A privilege molecular scaffold with tunable properties. IntechOpen, 2019. P. 297-348. <u>https://doi.org/10.5772/intechopen.75220</u>

[20] Shandura MP, Yakubovskyi VP, Kovtun YuP (4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a,-diaza-sindacen-3-yl)acetaldehyde: Synthesis and chemical properties. J Heterocycl Chem 2009; 46(6):1386-91. <u>https://doi.org/10.1002/jhet.263</u>

[21] Zatsikha YV, Yakubovskyi VP, Shandura MP, Dubey IYa, Kovtun YuP. An efficient method of chemical modification of BODIPY core. Tetrahedron 2013;69(10):2233-8. https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.01.050

[22] Shandura MP, Yakubovskyi VP, Gerasov AO, Kachkovsky OD, Poronik YM, Kovtun YuP. α-Polymethine-substituted boron dipyrromethenes – BODIPY-based NIR cyanine-like dyes. Eur J Org Chem 2012;9:1825-34. <u>https://doi.org/10.1002/ejoc.201101674</u>

[23] Zatsikha YV, Yakubovskyi VP, Shandura MP, Kovtun YuP. Functionalized bispyridoneannelated BODIPY – Bright long-wavelength fluorophores. Dyes and Pigments 2015; 114: 215-221. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.11.016</u>

[24] Nakashima M, Iizuka K, Karasawa M, Ishii K, Kubo Y. Selenium-containing BODIPY dyes as photosensitizers for triplet-triplet annihilation upconversion. J Mat Chem C 2018;6:6208-15. <u>https://doi.org/10.1039/C8TC00944A</u>

[25] Zhao J, Xu K, Yang W, Wang Z, Zhong F. The triplet excited state of BODIPY: formation, modulation and application. Chem Soc Rev 2015;44:8904-39.

https://doi.org/10.1039/C5CS00364D

[26] Zhou Q, Zhou M, Wei Y, Zhou X, Liu S, Zhang S, Zhang B. Solvent effect on triplettriplet annihilation upconversion of diiodo-BODIPY and perylene. Phys Chem Chem Phys 2017;19:1516-25. <u>https://doi.org/10.1039/C6CP06897A</u>

[27] Merkushev DA, Usoltsev SD, Marfin YuS, Pushkarev AP, Volyniuk D, Grazulevicius JV, Rumyantsev EV. BODIPY associates in organic matrices: Spectral properties, photostability and evaluation as OLED emitters. Mat Chem Phys 2017;187:104-11. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.053

[28] Zampetti A, Minotto A, Squeo BM, Gregoriou VG, Allard S, Scherf U, Chochos CL, Cacialli F. Highly efficient solid-state near-infrared organic light-emitting diodes incorporating A-D-A dyes based on α,β-unsubstituted "BODIPY" moieties. Sci Rep 2017;7:1611. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-017-01785-2</u>

[29] Cardona CM, Li W, Kaifer AE, Stockdale D, Bazan GC. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell Applications. Adv Mater 2011;23:2367-71. <u>https://doi.org/10.1002/adma.201004554</u>

[30] Hotra Z, Stakhira P, Cherpak V, Volynyuk D, Voznyak L, Gorbulyk V, Tsizh B. Effect of thickness of a CuI hole injection layer on the properties of organic light emitting diodes. Photon Lett Pol 2012; 4(1):35-7. <u>https://doi.org/10.4302/plp.2012.1.13</u>

[31] Huang J, Yang X, Li X, Chen P, Tang R, Li F, Lu P, Ma Y, Wang L, Qin J, Lia Q, Li Z. Bipolar AIE-active luminogens comprised of an oxadiazole core and terminal TPE moieties as a new type of host for doped electroluminescence. Chem Commun 2012;44:9586-8. https://doi.org/10.1039/C2CC34966C

[32] Ivaniuk Kh., Cherpak V., Stakhira P., Hotra Z., Minaev B., Baryshnikov G., Stromylo E., Volyniuk D., Grazulevicius J.V, Lazauskas A., Tamulevicius S., Witulski B., Light M. E, Gawrys P., Whitby R.J, Wiosna-Salyga G., Luszczynska B. Highly luminous sky-blue organic light-emitting diodes based on the bis [(1, 2)(5, 6)] indoloanthracene emissive layer. J Chem Phys C. 2016; 11: 6206-6217.

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00696

[33] Perumal A, Faber H, Yaacobi-Gross N, Pattanasattayavong P, Burgess C, Jha S, McLachlan MA, Stavrinou PN, Anthopoulos TD, Bradley DDC. High-efficiency, solutionprocessed, multilayer phosphorescent organic light-emitting diodes with a copper thiocyanate hole-injection/hole-transport layer. Adv. Mater. 2015;7:93-100.

https://doi.org/10.1002/adma.201403914

[34] Yang C. Lee J. H. Chen C.-T. Synthesis, photoluminescence, and electroluminescence characterization of double tetraphenylethene-tethered BODIPY luminogens. J Chin Chem Soc. 2019;1–12.

https://doi.org/10.1002/jees.201900163

[35] Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J Chem Phys 1993;98:5648-52. https://doi.org/10.1063/1.464913

[36] Lee C, Yang W, Par RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys Rev B 1988; 37: 785-9. <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785</u>

[37] Ditchfield R, Hehre WJ, Pople JA. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. J Chem Phys 1971;54:724-8. https://doi.org/10.1063/1.1674902

[38] Bauernschmitt R, Ahlrichs R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. Chem Phys Lett 1996;256:454-64. https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00440-X

[39] Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models. Chem Rev 2005;105(8):2999-3094. <u>https://doi.org/10.1021/cr9904009</u>

[40] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 16, revision A.03. Wallingford CT: Gaussian, Inc.; 2016.

[41] Takimiya K, Osaka I, Nakano M. π-Building blocks for organic electronics: revaluation of "Inductive" and "Resonance" effects of π-electron deficient units. Chem Mater 2013;26:587-93. <u>https://doi.org/10.1021/cm4021063</u>

[42] Kurowska A, Brzeczek-Szafran A, Zassowski P, Lapkowski M, Domagala W, Wagner P, Wagner K. Mono and di-substituted BODIPY with electron donating carbazole, thiophene, and 3,4-ethylenedioxythiophene units. Electrochim Acta 2018;271:685-98.

https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.044

[43] Poe AM, Della Pelle AM, Subrahmanyam AV, White W, Wantz G, Thayumanavan S. Small molecule BODIPY dyes as non-fullerene acceptors in bulk heterojunction organic photovoltaics. Chem Commun 2014;22:2913-5. <u>https://doi.org/10.1039/C3CC49648A</u>

[44] Lu L, Zheng T, Wu Q, Schneider AM, Zhao D, Yu L. Recent advances in bulk heterojunction polymer solar cells. Chem. Rev. 2015;115:12666-731.

https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00098

[45] Wei H., Scudiero L., Eilers H. Infrared and photoelectron spectroscopy study of vapor phase deposited poly (3-hexylthiophene). App. Surf. Science. 2009;255:8593-8597.

http://dx.doi.org/10.1016/j.apsuse.2009.06.031

[46] Rodrigues A., M. Castro C., Andreia R.S. Farinha F., Oliveira M., Tomé João P.C., Machado A. V., Raposo M., Hilliou L., Bernardo G. Thermal stability of P3HT and P3HT:PCBM blends in the molten state. Polymer Testing 2013; 32:1192-1201.

https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.07.008

[47] Kim JY, Lee K, Coates NE, Moses D, Nguyen T-Q, Dante M, Heeger AJ. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. Science 2007;317:222-5. <u>https://doi.org/10.1126/science.1141711</u>

[48] Baran D, Tuladhar S, Economopoulos SP, Neophytou M, Savva A, Itskos G, Othonos A, Bradley DDC, Brabeca CJ, Nelson J, Choulis SA. Photovoltaic limitations of BODIPY:fullerene based bulk heterojunction solar cells. Synth Met 2017;226:25-30. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.01.006

[49] Kolemen S, Cakmak Y, Ozdemira T, Erten-Ela S, Buyuktemiz M, Dede Y, Akkaya EU. Design and characterization of BODIPY derivatives for bulk heterojunction solar cells. Tetrahedron 2014;70:6229-34. <u>https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.03.049</u>

[50] Tokoro Y, Nagai A, Chujo Y. Nanoparticles via H-aggregation of amphiphilic BODIPY dyes. Tetrahedron Lett 2010;51:3451-4. <u>https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.04.120</u>

[51] Mikhalyov I, Gretskaya N, Bergström F, Johansson LB-A. Electronic ground and excited state properties of dipyrrometheneboron difluoride (BODIPY): Dimers with application to biosciences. Phys Chem Chem Phys 2002;4:5663-70.

https://doi.org/10.1039/B206357N

[52] Valiev RR, Telminov EN, Solodov TA., Ponyavina EN, Gadirov RM, Mayer GV, Kopylova TN. Lasing of pyrromethene 567 in solid matrices. Chem Phys Lett 2013;588:184-7. <u>https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.10.019</u>

[53] Valiev RR, Sinelnikov AN, Aksenov YV, Kuznetsov RT, Berezin MB, Semeikin AS, Cherepanov VN. The computational and experimental investigations of photophysical and spectroscopic properties of BF₂ dipyrromethene complexes. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrose 2014;117:323-9. <u>https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.042</u>

[54] Mohammad R, Brown M, Brown A. Why Do TD-DFT excitation energies of bodipy/aza-bodipy families largely deviate from experiment? Answers from electron correlated and multireference methods. J Chem Theor Comp 2015;11(6):2619-32.

https://doi.org/10.1021/ct500775r

[55] Minaev BF. Theoretical model of triplet-triplet annihilation. Sov Phys J 1978;21(9): 1120-4. <u>https://doi.org/10.1007/BF00894558</u>.

[56] Semyachkina-Glushkovskaya OV, Sokolovski SG, Goltsov A, Gekaluyk AS, Saranceva EI, Bragina OA, Tuchine VV, Rafailov EU. Laser-induced generation of singlet oxygen and its role in the cerebrovascular physiology. Prog Quant Electron 2017;55:112-28. https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2017.05.001

[57] Minaev B. Photochemistry and spectroscopy of singlet oxygen in solvents. recent advances which support the old theory. Chem Chem Technol 2016;10(4s):519-30. <u>https://doi.org/10.23939/cheht10.04si.519</u>

[58] Minaev BF, Minaeva VA, Evtuhov YV. Quantum-chemical study of the singlet oxygen emission. Int J Quant Chem 2009;109:500-15. <u>https://doi.org/10.1002/qua.21783</u>

[59] Minaev BF, Minaeva VA. MCSCF response calculations of the excited states properties of the O₂ molecule and a part of its spectrum. Phys Chem Chem Phys, 2002;3:720-9.

https:// doi.org/ 10.1039/b0067121

- Several BODIPY-core derivatives have been used for the fabrication of OLEDs and inverted OPV cells.
- The designed OLEDs are characterized by the deep-red emission and narrow spectra.
- · Inverted OPV cells demonstrates the clear dependence of performance on the energies of HOMO/LUMO levels.
- · Cyclic voltammetry measurements show the dependence of HOMO/LUMO energies on the chemical structure of BODIPY-core derivatives
- · Quantum-chemical calculations support the electrochemical measurements and electronic spectra.

8. Ledwon, P., Motyka, R., Ivaniuk, K., Pidluzhna, A., Martyniuk, N., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Minaev, B. F., & Ågren, H. (2020). The effect of molecular structure on the properties of quinoxaline-based molecules for OLED applications. Dyes and Pigments, 173, 108008. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108008</u> (Scopus, Q1). (результати представлені в розділі 3)

Journal Pre-proof

The effect of molecular structure on the properties of quinoxaline-based molecules for OLED applications

Przemysław Ledwon, Radosław Motyka, Khrystyna Ivaniuk, Anna Pidluzhna, Natalia Martyniuk, Pavlo Stakhira, Glib Baryshnikov, Boris F. Minaev, Hans Ågren

PII: S0143-7208(19)32049-2

DOI: https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108008

Reference: DYPI 108008

To appear in: Dyes and Pigments

Received Date: 2 September 2019

Revised Date: 23 October 2019

Accepted Date: 29 October 2019

Please cite this article as: Ledwon P, Motyka R, Ivaniuk K, Pidluzhna A, Martyniuk N, Stakhira P, Baryshnikov G, Minaev BF, Ågren H, The effect of molecular structure on the properties of quinoxalinebased molecules for OLED applications, *Dyes and Pigments* (2019), doi: https://doi.org/10.1016/ j.dyepig.2019.108008.

This is a PDF file of an article that has undergone enhancements after acceptance, such as the addition of a cover page and metadata, and formatting for readability, but it is not yet the definitive version of record. This version will undergo additional copyediting, typesetting and review before it is published in its final form, but we are providing this version to give early visibility of the article. Please note that, during the production process, errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

© 2019 Published by Elsevier Ltd.



The effect of molecular structure on the properties of quinoxaline-based molecules for OLED applications

Przemysław Ledwon, f[#] Radosław Motyka,[#] Khrystyna Ivaniuk,[‡] Anna Pidłuzhna,[‡] Natalia Martyniuk,[‡] Pavlo Stakhira,[‡] Glib Baryshnikov,^{cd} Boris F. Minaev,^d and Hans Ågren^{ce}

Silesian University of Technology, Faculty of Chemistry, 44-100 Gliwice, Poland

^bLviv Polytechnic National University, S. Bandera 12, 79013 Lviv, Ukraine.

^cDivision of Theoretical Chemistry and Biology, School of Engineering Sciences in Chemistry, Biotechnology and Health, KTH Royal Institute of Technology, 10691, Stockholm, Sweden

^dDepartment of Chemistry and Nanomaterials Science, Bohdan Khmelnytsky National University, 18031, Cherkasy, Ukraine

* College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, P. R. China

* corresponding author email: przemyslaw.ledwon@polsl.pl; tel.:+48322371305

Keywords

Quinoxaline, OLEDs, donor-acceptor, exciplex, conjugation length, organic emitter

Highlights

- Donor-acceptor compounds based on quinoxaline were characterized.
- Significant differences in photophysical and electrochemical properties were found.
- Non-doped and doped OLEDs were fabricated and compared.
- A quantum-chemical modelling of excimers and exciplexes was carried out.

Abstract

Different donor-acceptor-donor (D-A-D) and donor-π-bridge-acceptor-π-bridge-donor (D-π-A-π-D) systems based on quinoxaline acceptor are compared. A significant difference in electrochemical and photophysical properties was found depending on molecular structure. A luminescence shift from 539 nm up to 671 nm was observed upon extension of conjugation length. The studied compounds were tested in fluorescent organic light emitting diodes (OLEDs) demonstrating an external quantum efficiency up to 4.5 % for the deep red non-doped device and 7% for the doped into the exciplex host device. A quantum-chemical interpretation of the electroluminescence spectra for the fabricated OLEDs was carried out including modelling of excimers and exciplexes.

1. Introduction

Quinoxaline is an aromatic heterocyclic compound consisting of a benzene ring fused to a pyrazine moiety [1]. During recent years, there has been an increasing interest in this molecule and its derivatives implemented as building blocks of π -conjugated compounds for use in multiple optoelectronic and photovoltaic applications [1-3]. This is mainly due to their unique

properties as efficient light emission and light absorption, high charge carrier mobility and broad possibilities for color-tuning [2]. These properties can be readily modified by selecting the appropriate structure of the π -conjugated system and by functionalization of the quinoxaline molecule by different side substituents including alkyl chains, aromatic rings and other functional groups[3].

Quinoxaline itself is commonly used as an electron-acceptor unit (A) which, being combined with different electron-donor blocks (D), make up for donor-acceptor (D-A) type systems. Such D-A quinoxaline-based compounds are promising materials for different photovoltaics and optoelectronics applications like dye-sensitized solar cells (DSSCs) [4–8], bulk heterojunction solar cells [3,9,10], organic thin film transistors[11=13], fluorescence chemosensors [14–16], fluorescence imaging [17], organic light emitting diodes (OLEDs) [18–21], and electrochromic devices [22–24].

Cabazole and thiophene derivatives are often used as electron-donor units in D-A systems. Carbazoles themselves are widely used compounds because of the broad functionalization possibility which enable control of their properties including charge transport ability, stability, fluorescence activity and HOMO-LUMO energy levels [25]. Compounds based on carbazole units are often reported as good hole transporting materials with high luminescence efficiency [26–28]. This makes them particularly interesting materials for the OLEDs. The introduction of thiophenes in turn lead to rigidification and planarization of the compound framework and hence to increasing conjugated length [29]. This property in combination with good charge transport ability lead to variety of semiconducting materials including D-A systems in which thiophenes are used as π-conjugated linkers.

The modification of the D-A system by introducing π -conjugated linkers makes the final properties of the materials depend on chemical structures of the D, A, π -link components and their interpositions like D- π -A, D-A-D, D- π -A- π -D, A-D-A, A- π -D- π -A. The main role of the π linkers is to facilitate and elongate the π -conjugation chain between the donor and acceptor units, to planarize the molecular structure or, on the contrary, to increase the molecular twisting.

The most commonly used π -linkers are vinyl, phenyl or thienyl groups. There are many reports which clearly show that the electronic structure of such molecules is a key factor which determines the performance of the materials in optoelectronic applications [30–33]. Some studies have particularly focused on the effect of the π -conjugation length on ionization potential (IP), electron affinity (EA), energy gap (E_g), charge carriers balance and mobilities, reorganization energy, linear and/or nonlinear absorption [34–37]. Other works have been focused on manipulations with steric and mesomeric effects affected by different side groups substituted in the donor moieties [38]. A review paper by Takimiya et al. summarizes the influence of different acceptor units in relation to the inductive/resonance effects and position of these units in different classes of D-A compounds [39]. These effects are significantly different for various acceptor classes and conjugation lengths within the studied D-A oligomers and related polymers.

There are a few studies that have focused on quinoxaline-based D- π -A materials tested for photovoltaic and light emitting applications. For instance, Li et al. reported a series of highlyefficient quinoxaline-based dyes for DSSCs with different π -bridges [40]. In this work the thiophene, 3,4-ethylenedioxythiophene and cyclopentadithiophene were used as π -bridges. It is shown that different π -bridges can significantly shift the energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) level without producing a significant energy change of the lowest

Joarnai Pre-proel

unoccupied molecular orbital (LUMO) level. In another work Ma et al. presented a number of molecules with a modified quinoxaline core [32], finding that the photovoltaic performance of these systems is highly dependent on the molecular structure peculiarities. Numerous luminescent quinoxaline derivatives are collected and compared in the review paper by Achelle et. al. [41]. Different donor units coupled to the quinoxaline acceptor and their influence on the bipolar properties of resulting D-A compounds have been studied by Wang et al. [42]

In the present work a series of novel quinoxaline derivatives with donor-acceptor-donor (D-A-D) and the donor-n-bridge-acceptor-n-bridge-donor (D-n-A-n-D) structures are comprehensively investigated both experimentally and theoretically. The structures of the studied compounds are shown in chart 1.



Chart. 1 The structures of quinoxaline-based D-A-D (TQT, CQC) and D-π-A-π-D (CTQTC, CVTQTVC) compounds studied in this work.

Compounds marked as TQT and CQC correspond to D-A-D type of molecules, while the CTQTC and CVTQTVC extended molecules correspond to more complicated D- π -A- π -D type of systems. The vinyl moieties were additionally incorporated into the CTQTC compound in order to extend the overall length of conjugation [38]. The influence of the electronic structure and conjugation effects on such important molecular properties like ionization potential (IP), electron affinity (EA), HOMO and LUMO orbitals, light absorption and photoluminescence maxima was determined and discussed. The electroluminescence behavior of the synthesized compounds was checked for the fabricated light-emitting devices (OLEDs). Moreover, quantum-chemical DFT calculations were carried out to explain obtained results.

2. Experimental section

2.1 Synthesis and characterization

All starting reagents were provided from Sigma-Aldrich, TCI chemicals and Fluorochem, unless otherwise stated. Anhydrous solvent were purchased from ACROS Organics and were used as obtained, dichloromethane (DCM, for HPLC, 99.8%), hexanes fraction from petroleum from Avantor Performance Materials Poland S.A. ¹H- and ¹³C-NMR spectra were recorded on a Varian 300 MHz System (300 MHz for ¹H and 75 MHz for ¹³C), in specified solvent and with tetramethylsilane as the internal reference. The chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) and the coupling constants (*J*) in Hertz. HRMS analysis were performed on Waters Xevo G2 Q-TOF Mass Spectrometer with electrospray ionization. Melting points (not corrected) were recorded on a Boëtius apparatus. The differential scanning calorimetry (DSC) measurement were recorded by the Mettler Toledo DSC822e Differential Scanning Calorimeter.

2.2 Electrochemistry

Cyclic voltammetry measurements were performed in a classic three electrodes assembly using AUTOLAB PGSTAT100N. A Pt plate electrode (ET075-1, eDAQ) was used as the working electrode, a Pt spiral as the counter electrode and Ag/AgC1 (ET069, eDAQ) as reference electrode. All experiments were conducted in 2 mM solution of studied quinoxaline derivatives in 0.1 M Bu₄NBF₄/DCM electrolyte deaerated for 15 minutes before measurements using argon gas with scan rate of 50 mV s⁻¹. Potentials were calibrated using formal potential of the ferrocene redox couple. Ionization potential (IP) and electron affinity (EA) were estimated from onset oxidation potential (E_{ex onset}) and onset oxidation potential (E_{ref onset}) using equations: IP=|e⁻ |(5.1+E_{ex onset}) and EA=|e⁻](5.1+E_{ref onset}) [43], Electrochemical band gaps (Δ Eg_{el}) were estimated using equations Δ Eg_{el} = IP – EA.

2.3 Measurement

The samples for absorption and photoluminescence measurements were prepared in the form of solutions and solid films. For this purpose, the synthesized powders were dissolved in chloroform (CHCl₃) to prepare solutions with concentration 2·10⁻⁵ mol·dm⁻³. The thermal vacuum evaporation technique was applied to form the film samples of investigated substances onto clean glass substrates under a vacuum of 10⁻⁵ Torr. Absorption and photoluminescence characteristics in UV and Visible range were recorded with the Edinburgh Instruments FLS980 spectrometer StellarNet modular spectrometer or 8453 Hewlett Packard spectrophotometer. A quantum yield was determined using a direct method by a Modular Fluorescence Spectrometer fluoroSENS Pro-11 with an integrating sphere. The quantum yield measurement were carried out in CHCl₃ solution with a sample concentration of 2·10⁻⁶ mol·dm⁻³. The samples were excited at

absorption maximum. The photoluminescence decay curves measurement of solutions and solid films were recorded on an Edinburgh Instruments FLS980 fluorescence spectrometer. Fluorescence lifetimes were calculated by time-correlated single photon counting (TCSPC) methods.

2.4 OLEDs

The current density-voltage and luminance-voltage dependences were recorded with a semiconductor parameter analyzer (HP 4145A) using it in air without passivation immediately after fabrication of the device. The measurement of brightness was performed using a calibrated photodiode. The electroluminescence spectra were recorded with an Ocean Optics USB2000 spectrometer.

2.5 Calculations

The structure of the BCP, DPNC, TQT, CQC, CTQTC and CVTQTVC molecules were calculated at the Density Functional Theory (DFT) level [44] using a set of hybrid functionals (B3LYP [45,46], BMK [47], BHandHLYP [48]), with a different part of non-local Hartree-Fock exchange, and the 6-31G(d) basis set [49]. The vertical absorption spectra as well as optimization of the first singlet excited state (S₁) for the studied molecules were calculated by the time-dependent (TD) DFT method [50] using the same B3LYP, BMK, BHandHLYP functionals, 6-31G(d) basis set and PCM model [51] for the account of solvent effect (CHCl₃ in our case). The CVTQTVC excimers were designed at the TDDFT/BHandHLYP/6-31G(d) level of theory, while the BCP/DPNC exciplexes (both in T₁ and S₁) were designed by the spin-restricted TDDFT/B3LYP/6-31G(d) method because of the less important role of the Hartree-Fock

exchange contribution into the energy of the BCP:DPNC excited complex [52,53]. The shapes of the frontier molecular orbitals were computed using the control value of the isosurface equal to 0.03 a.u. All the calculations were performed using Gaussian16 program package [54].

3. Results and discussion

3.1 Synthesis and characterization

CQC, TQT and CTQTC were synthesized utilizing the Suzuki cross-coupling reaction (scheme 1) starting from commercially available substrates with the exception of 5,8-bis(5bromothiophen-2-yl)quinoxaline which was obtained in a good yield by bromination of TQT with NBS according to the literature procedure [55]. TQT was synthetized by modified literature procedure [56]. The synthesis of CVTQVTC was performed by Stille cross-coupling reaction without optimization according to the literature procedure [57]. Details of synthesis and spectral data of the compounds are provided in supporting information.

The differential scanning calorimetry curves reveal good stability of TQT, CTQTC and CVTQTVC (Figure S15-S18) in the measured temperature range including the melting process. The differential scanning calorimetry curves of CQC reveal the occurrence of the decomposition process at approximately 20 °C higher than the melting temperature. Journal Pre-proet



Scheme I. Synthetic route to the target TQT, CQC, CTQTC and CVTQTVC compounds.

3.2. Electrochemistry

Cyclic voltammetry (CV) measurements of the studied quinoxaline derivatives were made in order to estimate the role of molecular structure for the electrochemical properties of the synthesized compounds. The CV curves of 2 mM solutions of the studied compounds (Fig. 1) in 0.1 M Bu₄NBF₆/DCM electrolyte were measured in the potential range of the first reduction peak and the first oxidation peak. The final results are summarized in the Table 1. A detailed analysis of the voltamperograms demonstrates significant differences of the basic electrochemical properties depending on the quinoxaline derivative structure. For instance, an analysis of the reduction peaks reveals a quasi-reversible reduction of the thienyl-containing TQT, CTQTC and CVTQTVC molecules. The reduction potential of these three compounds is almost the same and varied only in the short range 1.72-1.76 V. In contrast to the thienyl-containing derivatives, the reduction of the CQC compound (for which the carbazole unit is directly coupled to quinoxaline moiety) is irreversible and the corresponding reduction potential is shifted to the more negative value of -1.91 V (Table 1). These results clearly indicate the effect of thienyl groups on the enchantment of stability of the corresponding anion-radicals and hence - the reversible reduction behavior, in contrast to the directly coupled quinoxaline-carbazole CQC species for which the electrochemical reduction is irreversible. At the same time the elongation of π -conjugation in the series TQT<CTQTC<CVTQTVC introduces only a negligible decrease of the reduction potential.

	11	E _{os osseto}	End events	ΙР,	EA,	Eges
	<u></u>	Y	V.	eV	eV	eV
	TQT	0.64	-1.76	5.74	3.34	2,4
	CQC	0.56	-1.91	5.66	3.19	2,47
. 1	CTQTC	0.09	-1.76	5.19	3.34	1.85
	CVTQTVC	0.05	-1.72	5.15	3.38	1.77

Table 1. Electrochemical properties of the studied quinoxaline derivatives

 $E_{red onset}$ is the onset reduction potential; $E_{ox onset}$ is the onset oxidation potential; IP is the ionization potential, IP=|e'](5.1+E_{ox onset}), EA is the electron affinity, EA=|e'](5.1+E_{red onset}), Egel is the electrochemical band gap: Eg_{el} = IP - EA.



Fig. I Cyclic voltammetry of the studied quinoxaline derivatives carried out in 2 mM solution in 0.1 M Bu₄NBF₄/DCM electrolyte with scan rate of 50 mV s⁻¹.

The analysis of the oxidation peaks reveals completely different trends comparing with the reduction process. The measured oxidation potential of the CTQTC and CVTQTVC compounds are significantly shifted to lower potentials comparing with the TQT and CQC species. It means that the extension of π -conjugation strongly affects the oxidation potential and the related IP energy in the sequence TQT>CQC>CTQTC>CVTQTVC in contrast to the reduction potentials and EA energies that are only weakly sensitive to the elongation of π -conjugation (Fig. 2).



Fig. 2. IP and EA energy diagram for the TQT, CQC, CTQTC, and CVTQTVC compounds.

The obtained results can be also be compared with other D-A-D and D- π -A- π -D systems based on different acceptor units. For instance, Takimiya et al. [39] found that the HOMO orbital of different thiophene-acceptor-thiophene systems generally tends to delocalize over the whole π conjugated system including the acceptor unit while the LUMO is strongly localized on the acceptor fragment. The significant shift of oxidation potential for D- π -A- π -D systems comparing with the D-A-D analogues is usually explained by the increase of the effective π -conjugation length [31,33,37,58]. The weak difference in E_{ox} values for the **CTQTC** and **CVTQTVC** species can be explained by the limited extension of the effective π -conjugation length upon inclusion of additional π -linkers. Indeed, the effective π -conjugation is usually limited to several units and the further addition of π -spacers results in smaller and smaller differences in the oxidation potential and the related HOMO energy level [37,59]. A weak effect of the conjugation length on the reduction potential and the EA energy is usually explained in the literature by the strong localization of the LUMO on the acceptor unit [60,61].

3.3 Spectral properties

UV-Vis absorption and fluorescence spectra recorded in CHCl3 solution are shown in Fig. 3. A typical bathochromic shift is observed upon extending of conjugation in the series of CQC, TQT, CTQTC and CVTQTVC species. The smaller CQC and TQT compounds emit light in the green region (around 540 and 550 nm, respectively) while the π-extended CTOTC and CVTQTVC compounds demonstrate a deep red fluorescence around 640 and 670 nm, respectively. One can see from Fig. 3 that the absorption intensity gradually increases upon extension of the conjugation system, while the opposite trend is observed in the fluorescence spectra. The fluorescence efficiency decrease in the sequence COC (76 %) < TOT (72 %) < CTQTC (66 %) < CVTQTVC (44 %). Most likely this is caused by the increased role of radiationless quenching upon the elongation of the conjugation length, and particularly by the more efficient population of the triplet "dark" states because of the narrowing of the S1-T1 gap moving from the TQT to the CVTQTVC compound. At the same time the CQC compound demonstrates the most intense fluorescence due to its most rigid molecular structure in the excited S1 state, which prevents efficient vibrational relaxation and non-radiative quenching of the fluorescence process. All the studied compound demonstrate mirror-symmetry between the fluorescence and absorption (first band) spectra and a Stokes shift between the corresponding spectral maxima that is about 150 nm for all species.



Fig. 3. UV-Vis (solid lines) and fluorescence spectra (dash lines) measured in CHCl₃ solution with a sample concentration of 2·10⁻⁵ mol·dm⁻³. The samples were excited at 395 nm.

3.4 Theoretical calculations

The structures of the TQT, CQC, CTQTC and CVTQTVC molecules in the ground electronic singlet state are quite different – the CVTQTVC molecule is almost strictly planar (deviation from planarity is only about 0.2°), while the smaller TQT, CQC, CTQTC molecules are uniplanar (the mutual rotation between the carbazole and quinoxaline moieties is about 45° for the CQC molecule, while inclusion of the intermediate thiophene moieties in TQT and CTQTC provides slight planarization of the whole molecule, Fig. 4). This is a clear influence of the strong π -conjugation effect of the vinylthiophene moiety (π -linker) which connects the carbazole and quinoxaline fragments in the CVTQTVC molecule. At the same time the double Hydrogen-Hydrogen repulsion between the carbazole and quinoxaline fragments in the CQC molecule leads to a non-planar structure. However, upon transition of the CQC molecules into the S₁ electronic state a significant planarization is observed (rotation degree becomes equal to 30° instead of 45° in the ground electronic state) which is something that is frequently observed for
the related systems due to the redistribution of electron density in the S1 state and due to the decrease of the steric repulsion effect between the donor (D) and acceptor (A) fragments. The remaining TOT, CTOTC and CVTOTVC molecules in the first excited states are absolutely planar as a result of the bonding character of LUMO orbitals along the C-C links between thiophene and quinoxaline fragments. The B3LYP, BMK, BHandHLYP functionals provide similar conformations for the ground (S₀) and excited (S₁) electronic states of the TQT, CQC, CTQTC and CVTQTVC molecules implying that the electronic configuration of these states is just weakly dependent on the Hartree-Fock exchange (HFOE) contribution. However, the effect of functional choice is more pronounced on the energy and intensity of the So-S1 (and reverse S1-S₀) electronic transition: in the series of the B3LYP/BMK, BHandHLYP functionals the energy and intensity of the S1-S0 and S0-S1 vertical transitions gradually increases (Table 2) like has previously been published for related systems [62,63]. It is an example of the well-known limitation of the B3LYP functional to predict charge-transfer (CT) excited states energies the D-A or D-π-A systems [63]. The nature of the CT S1 state in the studied molecules is quite special because of the wide non-zero overlapping area between the hole and particle wave functions that provides the high transition dipole moment for the S₀-S₁ and S₁-S₀ reverse electronic transitions. For such cases long-range corrected functionals like CAM-B3LYP strongly overestimate the energy of the S1 states, while functionals with increased Hartree-Fock exchange (like BMK with HFOE-42% or BHandHLYP with HFOE-50%) provide better agreement with experiment[63]. In our case, the BHandHLYP functional demonstrates the best agreement with experimental absorption and emission spectra for the more n-extended CVTQTVC and CTQTC compounds (Table 1), while the BMK functional works better for the smaller TQT and CQC molecules (Table 2). The S1 energies estimated both in vertical and adiabatic approximations are not



strongly different, reflecting that there are just small structural changes of the molecule in the excited state relative to the ground state (molecular conformation stays the same).

Fig. 4. The structures of the TQT, CQC, CTQTC and CVTQTVC molecules optimized by the B3LYP/6-31G(d) method in the ground (S₀) and first excited (S₁) singlet state.

Journal Pre-proof

Molecule	Method	E HOMO-	ELUNC: eV	Egap. eV	λ _{ater} nm	f	λ _{en} (FC), nm	λ _{em} [0-0], nm	Assignment
	B3LYP	-5.43	-2.35	3.08	472	0.380	628	552	HOMO-LUMO (99%)
TQT	BMK	-6.17	-1.77	4.40	407	0.561	538	476	HOMO-LUMO (95%)
	BHandHLYP	-6.31	-1.38	4.93	394	0.634	521	465	HOMO-LUMO (93%)
	B3LYP	-5.19	-1.96	3.23	457	0.357	585	516	HOMO-LUMO (99%)
cqc	BMK	-5.90	-1.32	4.58	376	0.602	502	437	HOMO-LUMO (96%)
	BHandHLYP	-6.09	-0.91	5.18	354	0.688	478	427	HOMO-LUMO (94%)
	B3LYP	-4.89	-2.36	2.53	585	1.018	782	691	HOMO-LUMO (99%)
стотс	BMK	-5.57	-1.82	3.75	485	1.412	656	582	HOMO-LUMO (94%)
	BHandHLYP	-5.70	-1.45	4.25	462	1.527	626	581	HOMO-LUMO (92%)
	B3LYP	-4.74	-2.48	2.26	655	1.569	847	761	HOMO-LUMO (99%)
CVTQTVC	BMK	-5.39	-1.98	3.41	538	2.057	708	633	HOMO-LUMO (93%)
	BHandHLYP	-5.52	-1.60	3.92	512	2.185	672	641	HOMO-LUMO (90%)

Table 2. Selected electronic and photophysical parameters of the TQT, CQC, CTQTC and CVTQTVC molecules calculated with the different hybrid functionals using the 6-31G(d) basis set and PCM solvation model (CHCl₃ was taken as a mode solvent).



Fig. 5. Hole and particle wave functions with the largest weight (v) of the excitation contribution calculated by the B3LYP/6-31G(d) method for the TQT, CQC, CTQTC and CVTQTVC molecules (control value of isosurface is 0.03 a.u.).

Our calculations of the excited state dimers (excimers) of CVTQTVC also made it possible to explain the clear visible emission shoulder in the fluorescence and electroluminescence spectra of CVTQTVC. The dimer, presented in Fig. 6, is unstable in the ground electronic state because of the destabilization (antibonding) effect from the highest occupied molecular orbital (HOMO), while in the excited state this dimer is stable because of the bonding nature of the lowest

Journal Pre-proof



unoccupied molecular orbital (LUMO) with respect to the intermolecular coupling between the molecular planes.

Fig. 6. Scheme of formation of CVTQTVC excimer based on the TDDFT/BHandHLYP/6-31G(d) calculations.

The estimated energy of excimer emission (around 752 nm) is in good agreement with the experimental value (725 nm for the fluorescence spectrum in solution and 740 nm for the electroluminescence spectrum). A similar emission shoulder also takes place in the PL and EL spectra of the CTQTC molecule and it is reasonable to predict the same mechanism of excimer formation also holds for this compound. At the same time the CQC compound does not possesses excimer emission neither in the fluorescence spectra nor in the electroluminescence something that is probably caused by the nonplanar structure of the CQC molecules and thus less inefficient aggregation between them.

3.5 Non-doped OLEDs

The newly synthesized quinoxaline derivatives have been tested as emission layers in fluorescent OLEDs. We used two conducting layers: 3,6-di(4,4'-dimethoxydiphenylaminyl)-9-(1-naphthyl) carbazole (DPNC)[64] and bathocuproine (BCP) thin solid films (their structures are presented in Fig. S1). The choice of DPNC [64] as a hole-transporting layer was determined by the significant overlap between the emission spectrum of DPNC and absorption of emitters. Together with the hole transporting properties the DPNC material demonstrates good exciplex-forming properties as well as a good electron-transporting property (i.e. DPNC is an organic ambipolar semiconductor). BCP is here used as an exciplex forming and electron transporting layer. Three OLED devices denoted A, B and C were fabricated by the earlier reported technique [65] by means of vacuum step-by-step deposition of organic semiconductor layers and metal electrodes onto a pre-cleaned ITO coated glass substrate under vacuum of 10⁻⁵ Torr. A calcium (Ca) layer topped with an aluminum (Al) layer was used as cathode. The active area of the fabricated devices was 6 mm².

The electroluminescence (EL) spectra (Fig. 7) of the formed A, B and C OLEDs correspond well to the photoluminescence spectra of the thin film emitters (Fig. S2). The observed shoulder emission peak at a longer wavelength in EL spectra correspond to the vibronic satellites of the main S_1 - S_0 electronic transition. One can see from the PL spectra of the CQC, CTQTC and CVTQTVC compounds (both in the solution and solid state, Fig. 3, Fig. S2) that they are broadened in the long wavelength region. It is especially clear from Fig. 3 (green and blue dashed lines) - a distinct (but very flattened) shoulders take place around 750-800 nm. Most likely, the vibronic coupling effects are more pronounced in the case when external electric field is applied (like in the [66] and [67]).

Table 3 shows the basic electro-physical parameters of the fabricated OLEDs. Brightness and maximum external quantum efficiency of device A, containing an CQC active layer, are not so

high as for current state-of-art green fluorescent OLEDs, so we have mainly focused on the OLEDs B and C based on the deep-red more conjugated CVTQTVC and CTQTC emitters.

The low switch-on voltage and high brightness of devices B and C indicate an appropriative selection of transporting layer in terms of the energy positions of HOMO and LUMO levels. A relatively low current efficiency and power efficiency due to the high current density of the device was observed, but this fact does usually not significantly affect the EQE of fluorescent OLEDs [68-72].



Fig. 7. The electroluminescence spectra of devices A, B, C.

3.6. Doped deep red OLED with exciplex-host

An interface-technology approach was used to realize the energy transfer from the exciplex host to the red fluorescent emitter. Such an approach is based on the recently established successful

Device	V	Brightness, [cd/m ²] (at 10 V)	Max. current efficiency, [ed/A]	Max. power efficiency, [lm/W]	Max. EQE, [%]	Color esordinate CIE 1931 ⁴
A*	6.4	470	11,2	2.6	3.4	x=0.33; y=0.53
Bh	2.6	6569	4.3	2.8	2.6	x=0.47; y=0.27
C	2.4	6030	1.7	1.3	4.5	x=0.49; y=0.30
D	45	> 20000	5.8	2.5	7,0	x=0.49; y=0.30
E	72	6900	2.1	0.6	5.1	x=0.49; y=0.30
5 Fir \$3	- Fir S.I. 1	For SSA E	or Sh Dennie	A TRUCHCR	PROCESSES.	Director R

Table 3. OLED performance characteristics including chromaticity coordinates.

ITOCal/DPNC/CVTQTVC/BCP/Ca/Al; Device C: ITO/Cal/DPNC/CTQTC/BCP/Ca/Al; D: ITO/Cal/DPNC/CTQTC/15%//BCP/Ca/Al; Device E: ITO/Cal/DPNC/DPNC/CTQTC/15%/TmPyPB/Ca/Al;

lournal Pre-groot

applications of exciplexes as host systems for a high-performance yellow-red fluorescence devices [73-75], green organic-inorganic OLEDs based on emissive perovskite nanoparticles like BaZrO₃ [76], as well as for phosphorescent OLEDs. In most of these cases, the energy transfer from the exciplex to the emitters was very effective with minimal energy loss [75].

The newly-prepared DPNC/BCP exciplex (Figure S7) is a highly efficient emitter of yellow color with an EL maximum in the region 490-520 nm, which is somewhat red-shifted comparing with the PL spectra of DPNC [64] and BCP [77] thin solid films. The PL and EL spectra of the DPNC/BCP exciplex look very similar (Fig. 8). The observed peak at 640 nm correspond to the excimer/electromer emission of DPNC material [64]. The formation of an exciplex can be explained by the high energy barriers for both electronic and hole charge carriers at the DPNC/BCP interface. The first energy barrier for electron injection from the LUMO level of BCP to the LUMO level of DPNC (ΔE_{LEMO}) equals 1.5 eV, while the second barrier for hole injection from the HOMO level of DPNC to HOMO of BCP (ΔE_{BEOMO}) is even higher and equals about 2.0 eV.



Fig. 8. Normalized absorption spectrum of the thin solid film of CTQTC, normalized photoluminescence spectrum of the DPNC:BCP thin film and the electroluminescence of exciplex OLED (ITO/Cul/DPNC:BCP/Ca/Al).



Fig. 9. Schematic energy diagram (inside) and electroluminescence spectrum of device D.

The D OLED based on the CTQTC emitter doped into the DPNC/BCP exciplex was formed by the method of controlled bulk deposition of ambipolar DPNC matrix and CTQTC dopant with subsequent layering of BCP as an acceptor component of the exciplex and as an electron transporting layer: ITO/Cul/DPNC:CTQTC(15%)/BCP/Ca/Al (Fig. 9). Scheme 2 shows the expected working principle of device D.

The electroluminescence spectrum of device D containing co-deposited the DPNC:BCP and CTQTC (Fig. 9) emissive layer looks precisely the same as the spectrum on the non-doped device C indicating an efficient resonant energy transfer between the exciplex host to CTQTC by the Förster (FRET) mechanism. The resulting external quantum efficiency of the doped device D is more than one and half times higher compared with the non-doped device C (Table 3). As one can see from Scheme 2 the S₁ state of the DPNC:BCP exciplex (2.38 eV) lies in close resonance with the S₁ state of CTQTC emitter (2.13 eV) suitable for an efficient FRET [75]. The T₁ state of the DPNC:BCP exciplex is almost degenerate with the S₁ states of the exciplex (more details in next section). Actually, this rISC channel makes it possible to involve triplet

Journal Pre-proof

excitons into the emissive process in device D something that promotes an increase of its overall efficiency comparing with the device C. Fig. 10 shows the current density-voltage characteristics and luminance-voltage characteristics of the device D. The comparative analysis of the basic parameters of the devices C and D (Table 3) indicates a significant improvement not only of the EQE value for device D but also a strong enchantment of brightness (>20,000 cd/m²) and current efficiency (5.8 Cd/A).



Scheme 2. Proposed scheme of DPNC:BCP exciplex formation and predicted FRET pathways within the doped device D (ITO/Cul/DPNC:CTQTC(15%)/BCP/Ca/Al). The energies of the S₁ and T₁ states of BCP are taken from Refs. [77,78], S₁ energy of DPNC is taken from Ref. [64]. All the energies were estimated from the onset values of the corresponding fluorescence (S₁) and phosphorescence (T₁) spectra.



Fig. 10 Current density-voltage and luminance-voltage, power efficiency – current density, current efficiency - current density (insertion up) and external quantum efficiency - current density (insertion down) of device D.

To confirm the hypothesis about efficient FRET between the DPNC/BCP exciplex and CTQTC emitter we have prepared a device E (ITO/DPNC/CTQTC(15%)/TmPyPB/Ca/AI) in which the BCP layer was replaced by a TmPyPB electron-transporting layer [79] (Fig. S1) that does not form an exciplex with DPNC compound. Fig. 11 shows the main parameters of the device E. The performance of device E is intermediate between devices C and D, but closer to the non-doped device C (4.5% vs. 5,1% for devices C and E, respectively). The electroluminescence spectrum of the device E is basically the same as for devices C and D and so also the lighting characteristics. It means that TmPyPB material demonstrates only a marginally better electrontransporting properties comparing with the BCP compound. However, the main origin of high efficiency of device D is the FRET process between the DPNC/BCP exciplex and CTQTC emitter involving also triplet states of the exciplex through the rISC channel.



Fig. 11. Current density-voltage and luminance-voltage, power efficiency – current density, current efficiency - current density (insertion up) and external quantum efficiency - current density (insertion down) of device E.

3.7. Theoretical calculations of the doped deep red exciplex-host

In order to explain the enhanced efficiency of the doped devices D and E we have designed a few different computational models of the BCP:DPNC exciplex with different mutual orientations of the donor and DPNC acceptor. As can be seen from figure 12, Model 3 of the DPNC:BCP exciplex relates best to the experimental energy of its S₁ state (exp.: 2.38 eV vs. theor.: 2.04 eV).



Fig. 12. The possible models of BCP:DPNC exciplex optimized in the S₁ and T₁ exited states by the spin-restricted TDDFT/B3LYP/6-31G(d) method. The S₁ and T₁ energies were estimated by subtraction of the ground state energies of the separated BCP and DPNC molecules from the energy of the S₁- and T₁-optimized complex BCP:DPNC, respectively.

This model is characterized by the collateral overlapping between the BCP plane with the naphthalene moiety of DPNC. Models 1 and 2 are coupled by H-bonds and possess much smaller energies of S₁ that makes it impossible to transfer energy to the CTQTC dopant. However, these models well explain the broadening of DPNC:BCP exciplex emission spectrum in the region 600-700 nm. All the proposed exciplex models demonstrate an extremely small S₁-T₁ splitting (0.002-0.004 eV) that is typical for most of the known exciplexes used in OLEDs[80]. Such small S₁-T₁ gap makes the reverse inter-system crossing between the T₁ and S₁ state of the BCP:DPNC exciplex very efficient, actually similarly to the previously published DPNC:Bphen exciplex [64]. Due to this fact and accounting for the excellent overlap between the **CTQTC** dopant absorption spectrum and the DPNC:BCP exciplex emission spectrum an efficient Förster resonance energy transfer (FRET) occurs between the DPNC:BCP exciplex and the **CTQTC** guest near the BCP/DPNC interface (scheme 2). At the same time FRET is also possible between the DPNC bulk host and **CTQTC** dopant, but due to the large energy difference between the S₁

state energies of DPNC (2.90 eV) and the CTQTC guest (2.13 eV) this FRET pathway is less efficient comparing with the FRET near the BCP:DPNC interface. This assumption is in a good agreement with the smaller EQE of the device E (5.1 % vs. 7.0% for device D) in which BCP is replaced by the 1,3,5-tri(*m*-pyridin-3-ylphenyl)benzene (TmPyPB) electron-transport layer (Table 3). The TmPyPB material does not form an exciplex with the DPNC host material and only DPNC-to-CTQTC FRET is responsible for the S₁ state population of the CTQTC dopant. Actually, the efficiency of device E is only 0.6% higher compared with the non-doped device C that is most likely assigned to the higher hole and electron mobility within DPNC matrix comparing with the CTQTC bulk material. At the same time, the exciplex-based device D is much more efficient (EQE=7%) comparing with devices B and E because of the very efficient FRET from the DPNC:BCP exciplex to the **CTQTC** guest. One should mention that all the triplet exctions localized on the DPNC:BCP dimers are involved through the efficient reverse inter-system crossing (rISC) because of extremely small S₁-T₁ splitting energy [81–83].

4. Conclusions

Our analysis of electrochemical, UV-Vis and fluorescence characteristics reveals that changing the structure of the quinoxaline-based molecules from the D-A-D to D-π-A-π-D type results in significantly improved optical and electrochemical properties due to the change of the effective conjugation length. A large shift of oxidation potential of D-π-A-π-D compared to the analogous D-A-D type and much weaker shift of reduction potential were estimated. The results indicate that, in agreement with quantum-chemical calculations, the change of the optical and electrochemical properties are related mainly to a variation of the HOMO energy while the effect on the LUMO energy is much weaker. The studied compounds were tested in OLEDs with an external quantum yield up to 4.5 % for the deep red non-doped device with a maximum electroluminescence intensity observed at 662 nm. The usage of the exciplex host improves the device performance leading to an OLED with an increased brightness up to 20000 cd/m², external quantum yield of 7% and current efficiency of 5.8 cd/A. The quantum-chemical computations confirmed the crucial role of exciplex formation and energy transfer between this exciplex and the red fluorescent quinoxaline-based derivative for the enhancement of the OLED efficiency.

Supporting information

Synthesis details, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra, schemes of OLEDs and chemical structures of the hole- and electron-transporting materials

Acknowledgements

Research financed from budgetary funds for science in 2016-2019 under grant no. 0440/IP3/2016/74, project luventus Plus, Poland. This work was also supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (projects no. 0117U003908 and 0118U003862), and by the Olle Engkvist Byggmästare foundation (contract No. 189-0223). The quantum-chemical calculations were performed with computational resources provided by the High Performance Computing Center North (HPC2N) in Umeå, Sweden, through the project "Multiphysics Modeling of Molecular Materials" SNIC 2018-2-38. We would also like to gratitude to Juozas Grazulevicius, Professor, Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology for provided synthesized DPNC material for application in OLED. We would like

to thank Dr. Gabriela Wiosna-Salyga for the measurement of the photoluminescence decay

curves.

References

- Zhao X, Chaudhry ST, Mei J. Heterocyclic Building Blocks for Organic Semiconductors, 2017, p. 133–71. doi:10.1016/bs.aihch.2016.04.009.
- [2] Xu X, Yu G, Chen S, Di C, Liu Y. Synthesis and characterization of a quinoxaline compound containing polyphenylphenyl and strong electron-accepting groups, and its multiple applications in electroluminescent devices. J Mater Chem 2008;18:299–305. doi:10.1039/B710139B.
- [3] Yuan J, Ouyang J, Cimrová V, Leclerc M, Najari A, Zou Y. Development of quinoxaline based polymers for photovoltaic applications. J Mater Chem C 2017;5:1858–79. doi:10.1039/C6TC05381E.
- [4] Peddapuram A, Cheema H, McNamara L, Zhang Y, Hammer N, Delcamp J. Quinoxaline-Based Dual Donor, Dual Acceptor Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. Appl Sci 2018;8:1421. doi:10.3390/app8091421.
- [5] Jung CY, Song CJ, Yao W, Park JM, Hyun IH, Seong DH, et al. Synthesis and performance of new quinoxaline-based dyes for dye sensitized solar cell. Dye Pigment 2015;121:204–10. doi:10.1016/j.dyepig.2015.05.019.
- [6] Ji H-X, Huang Z-S, Wang L, Cao D. Quinoxaline-based organic dyes for efficient dyesensitized solar cells: Effect of different electron-withdrawing auxiliary acceptors on the solar cell performance. Dye Pigment 2018;159:8–17. doi:10.1016/j.dyepig.2018.04.067.
- [7] Pei K, Wu Y, Islam A, Zhu S, Han L, Geng Z, et al. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Quinoxaline Dyes: Effect of π-Linker on Absorption, Energy Levels, and Photovoltaic Performances. J Phys Chem C 2014;118:16552–61. doi:10.1021/jp412259t.
- [8] Barati-darband F, Izadyar M, Arkan F. Anchoring Group and π-Spacer Effects on the Dynamics and Kinetics of the Photovoltaic Processes in the Quinoxaline-Based Organic Dye-Sensitized Solar Cells. J Phys Chem C 2018;122:23968–77. doi:10.1021/acs.jpcc.8b07965.
- [9] Khantha C, Chonsut T, Kaewprajak A, Kumnorkaew P, Wootthikanokkhan J. Enhanced performance of bulk heterojunction solar cells using double layers deposition of polymer:fullerene derivatives. Synth Met 2015;207:72–8. doi:10.1016/j.synthmet.2015.06.002.
- [10] Wang W, Zhao B, Wu H, Liu S, Liu H, Guo Z, et al. Alternating polymers based on alkoxy-phenyl substituted indacenodithiophene and fluorinated quinoxaline derivatives for photovoltaic cells. Dye Pigment 2017;145:345–53. doi:10.1016/j.dyepig.2017.06.023.
- [11] Jeon J, Jhon H, Kang M, Song HJ, An TK. Quinacridone-quinoxaline-based copolymer for organic field-effect transistors and its high-voltage logic circuit operations. Org Electron 2018;56:1–4. doi:10.1016/j.orgel.2018.01.019.
- [12] Quinn J, Guo C, Ko L, Sun B, He Y, Li Y. Pyrazino[2,3-g]quinoxaline-2,7-dione based πconjugated polymers with affinity towards acids and semiconductor performance in organic thin film transistors. RSC Adv 2016;6:22043–51. doi:10.1039/C5RA26227E.
- [13] Zhao J, Li H, Li H, Zhao Q, Ling H, Li J, et al. Synthesis, characterization and charge

storage properties of π-biindolo[2,3-b]quinoxaline for solution-processing organic transistor memory. Dye Pigment 2018. doi:10.1016/j.dyepig.2018.07.011.

- [14] Wang L, Cui M, Tang H, Cao D. Fluorescent nanoaggregates of quinoxaline derivatives for highly efficient and selective sensing of trace picric acid. Dye Pigment 2018;155:107– 13. doi:10.1016/j.dyepig.2018.03.036.
- [15] Ishtiaq M, Munir I, Al-Rashida M, Maria M, Ayub K, Iqbal J, et al. Novel quinoxaline based chemosensors with selective dual mode of action: nucleophilic addition and host– guest type complex formation. RSC Adv 2016;6:64009–18. doi:10.1039/C6RA14134J.
- [16] Chen Y, Ling Y, Ding L, Xiang C, Zhou G. Quinoxaline-based cross-conjugated luminophores: charge transfer, piezofluorochromic, and sensing properties. J Mater Chem C 2016;4:8496–505. doi:10.1039/C6TC02945K.
- [17] Jo S, Kim D, Son S-H, Kim Y, Lee TS. Conjugated Poly(fluorene-quinoxaline) for Fluorescence Imaging and Chemical Detection of Nerve Agents with Its Paper-Based Strip. ACS Appl Mater Interfaces 2014;6:1330–6. doi:10.1021/am405430t.
- [18] Reddy MR, Han SH, Lee JY, Seo S. Synthesis and characterization of quinoxaline derivative for high performance phosphorescent organic light-emitting diodes. Dye Pigment 2018;153:132–6. doi:10.1016/j.dyepig.2018.02.020.
- [19] Lindner BD, Zhang Y, Höfle S, Berger N, Teusch C, Jesper M, et al. N-Fused quinoxalines and benzoquinoxalines as attractive emitters for organic light emitting diodes. J Mater Chem C 2013;1:5718. doi:10.1039/c3tc30828f.
- [20] Chang DW, Ko S-J, Kim JY, Dai L, Baek J-B. Multifunctional quinoxaline containing small molecules with multiple electron-donating moieties: Solvatochromic and optoelectronic properties. Synth Met 2012;162:1169–76. doi:10.1016/j.synthmet.2012.04.016.
- [21] Shizu K, Tanaka H, Uejima M, Sato T, Tanaka K, Kaji H, et al. Strategy for Designing Electron Donors for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. J Phys Chem C 2015;119:1291–7. doi:10.1021/jp511061t.
- [22] Atar AB, Jeong JY, Han SH, Park JS. Efficient blue-to-transmissive electrochromic transitions of alkylated quinoxaline-thiophene based donor-acceptor type conjugated polymers. Polymer (Guildf) 2018;153:95–102. doi:10.1016/j.polymer.2018.08.009.
- [23] Xing X, Wang C, Liu X, Qin L, Wang E, Zhang F. The trade-off between electrochromic stability and contrast of a thiophene—Quinoxaline copolymer. Electrochim Acta 2017;253:530–5. doi:10.1016/j.electacta.2017.09.068.
- [24] Lee JY, Han S-Y, Lim B, Nah Y-C. A novel quinoxaline-based donor-acceptor type electrochromic polymer. J Ind Eng Chem 2019;70:380–4. doi:10.1016/j.jiec.2018.10.039.
- [25] Ledwon P. Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications. Org Electron 2019;75:105422. doi:10.1016/j.orgel.2019.105422.
- [26] Uemura T, Uchida N, Asano A, Saeki A, Seki S, Tsujimoto M, et al. Highly Photoconducting π-Stacked Polymer Accommodated in Coordination Nanochannels. J Am Chem Soc 2012;134:8360–3. doi:10.1021/ja301903x.
- [27] Albrecht K, Pernites R, Felipe MJ, Advincula RC, Yamamoto K. Patterning Carbazole– Phenylazomethine Dendrimer Films. Macromolecules 2012;45:1288–95. doi:10.1021/ma202485h.
- [28] Han Y-M, Bai L-B, Yin C-R, Ou C-J, Zhang X-W, Zuo Z-Y, et al. Solution-processed diarylfluorene derivatives for violet-blue amplified spontaneous emission and electroluminescence. J Mater Chem C 2017;5:9903–10. doi:10.1039/C7TC03536E.

- [29] Turkoglu G, Cinar ME, Ozturk T. Thiophene-Based Organic Semiconductors. Top Curr Chem 2017;375:84. doi:10.1007/s41061-017-0174-z.
- [30] Ahn T, Jang MS, Shim H-K, Hwang D-H, Zyung T. Blue Electroluminescent Polymers: Control of Conjugation Length by Kink Linkages and Substituents in the Poly(p phenylenevinylene)-Related Copolymers. Macromolecules 1999;32:3279–85. doi:10.1021/ma981864w.
- [31] Cassemiro SM, Thomazi F, Roman LS, Marletta A, Akcelrud L. Effect of conjugation length on photophysical properties of a conjugated–non-conjugated multiblock copolymer. Synth Met 2009;159:1975–82. doi:10.1016/j.synthmet.2009.07.004.
- [32] Ma L-W, Huang Z-S, Wang S, Meier H, Cao D. Impact of π-conjugation configurations on the photovoltaic performance of the quinoxaline-based organic dyes. Dye Pigment 2017;145:126–35. doi:10.1016/j.dyepig.2017.05.054.
- [33] Yin N, Wang L, Lin Y, Yi J, Yan L, Dou J, et al. Effect of the π-conjugation length on the properties and photovoltaic performance of A-π-D-π-A type oligothiophenes with a 4,8bis(thienyl)benzo[1,2- b:4,5- b ']dithiophene core. Beilstein J Org Chem 2016;12:1788– 97. doi:10.3762/bjoc.12.169.
- [34] Bednarz M, Reineker P, Mena-Osteritz E, Bäuerle P. Theoretical study of the size confinement effect in linear π-conjugated oligomers. Chem Phys 2007;342:191–200. doi:10.1016/j.chemphys.2007.09.052.
- [35] Harima Y, Jiang X, Kunugi Y, Yamashita K, Naka A, Koo Lee K, et al. Influence of πconjugation length on mobilities of charge carriers in conducting polymers. J Mater Chem 2003;13:1298–305. doi:10.1039/B301780J.
- [36] Padilha LA, Webster S, Przhonska O V., Hu H, Peceli D, Rosch JL, et al. Nonlinear absorption in a series of Donor-π-Acceptor cyanines with different conjugation lengths. J Mater Chem 2009;19:7503. doi:10.1039/b907344b.
- [37] Zade SS, Zamoshchik N, Bendikov M. From Short Conjugated Oligomers to Conjugated Polymers. Lessons from Studies on Long Conjugated Oligomers. Acc Chem Res 2011;44:14–24. doi:10.1021/ar1000555.
- [38] Ledwon P, Thomson N, Angioni E, Findlay NJ, Skabara PJ, Domagala W. The role of structural and electronic factors in shaping the ambipolar properties of donor–acceptor polymers of thiophene and benzothiadiazole. RSC Adv 2015;5:77303–15. doi:10.1039/C5RA06993A.
- [39] Takimiya K, Osaka I, Nakano M. π-Building Blocks for Organic Electronics: Revaluation of "Inductive" and "Resonance" Effects of π-Electron Deficient Units. Chem Mater 2014;26:587–93. doi:10.1021/cm4021063.
- [40] Li X, Hu Y, Sanchez-Molina I, Zhou Y, Yu F, Haque SA, et al. Insight into quinoxaline containing D-π-A dyes for dye-sensitized solar cells with cobalt and iodine based electrolytes: the effect of π-bridge on the HOMO energy level and photovoltaic performance. J Mater Chem A 2015;3:21733–43. doi:10.1039/C5TA07254A.
- [41] Achelle S, Baudequin C, Plé N. Luminescent materials incorporating pyrazine or quinoxaline moieties. Dye Pigment 2013;98:575–600. doi:10.1016/j.dyepig.2013.03.030.
- [42] Wang H, Chen G, Liu Y, Hu L, Xu X, Ji S. The synthesis and characterization of novel dipolar fluorescent materials based on a quinoxaline core. Dye Pigment 2009;83:269–75. doi:10.1016/j.dyepig.2009.03.007.
- [43] Cardona CM, Li W, Kaifer AE, Stockdale D, Bazan GC. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar

cell applications. Adv Mater 2011;23:2367-71. doi:10.1002/adma.201004554.

- [44] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys Rev 1965;140:A1133–8. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [45] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys Rev B 1988;37:785–9. doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
- [46] Becke AD. Density□ functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J Chem Phys 1993;98:5648–52. doi:10.1063/1.464913.
- [47] Boese AD, Martin JML. Development of density functionals for thermochemical kinetics. J Chem Phys 2004;121:3405–16. doi:10.1063/1.1774975.
- [48] Becke AD. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. J Chem Phys 1993;98:1372–7. doi:10.1063/1.464304.
- [49] Francl MM, Pietro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon MS, DeFrees DJ, et al. Self□consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization□type basis set for second□row elements. J Chem Phys 1982;77:3654–65. doi:10.1063/1.444267.
- [50] Runge E, Gross EKU. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. Phys Rev Lett 1984;52:997–1000. doi:10.1103/PhysRevLett.52.997.
- [51] Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. Chem Rev 2005;105:2999–3094. doi:10.1021/cr9904009.
- [52] Baryshnikov G, Minaev B, Ågren H. Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon. Chem Rev 2017;117:6500–37. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00060.
- [53] Loboda O, Tunell I, Minaev B, Ågren H. Theoretical study of triplet state properties of free-base porphin. Chem Phys 2005;312:299–309. doi:10.1016/j.chemphys.2004.11.041.
- [54] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian-16 (R)evision (B).01 2016.
- [55] Blouin N, Leclerc M. Poly(2,7-carbazole)s: Structure-property relationships. Acc Chem Res 2008;41:1110–9. doi:10.1021/ar800057k.
- [56] Zhang J, Liu F, Sun Z, Li C, Zhang Q, Zhang C, et al. Synthesis, characterization and properties of aryl-fused bis-BN dihydropyrenes. Chem Commun 2018;54:8178–81. doi:10.1039/C8CC01748D.
- [57] Ledwon P, Wiosna-Salyga G, Chapran M, Motyka R. The Effect of Acceptor Structure on Emission Color Tuning in Organic Semiconductors with D–π–A–π–D Structures. Nanomaterials 2019;9:1179. doi:10.3390/nano9081179.
- [58] He T, Tang D, Lin C, Shen X, Lu C, Xu L, et al. Conjugated Polymers Containing BODIPY and Fluorene Units for Sensitive Detection of CN- Ions: Site-Selective Synthesis, Photo-Physical and Electrochemical Properties. Polymers (Basel) 2017;9:512. doi:10.3390/polym9100512.
- [59] Sumi N, Nakanishi H, Ueno S, Takimiya K, Aso Y, Otsubo T. Synthesis and Properties of a Series of the Longest Oligothiophenes up to the 48-mer. Bull Chem Soc Jpn 2001;74:979–88. doi:10.1246/bcsj.74.979.
- [60] Ekbote A, Jadhav T, Misra R. T-Shaped donor–acceptor–donor type tetraphenylethylene substituted quinoxaline derivatives: aggregation-induced emission and mechanochromism. New J Chem 2017;41:9346–53. doi:10.1039/C7NJ01531C.
- [61] He R, Yu L, Cai P, Peng F, Xu J, Ying L, et al. Narrow-Band-Gap Conjugated Polymers Based on 2,7-Dioctyl-Substituted Dibenzo[a,c]phenazine Derivatives for Polymer Solar Cells. Macromolecules 2014;47:2921–8. doi:10.1021/ma500333r.

- [62] Magyar RJ, Tretiak S. Dependence of Spurious Charge-Transfer Excited States on Orbital Exchange in TDDFT: Large Molecules and Clusters. J Chem Theory Comput 2007;3:976–87. doi:10.1021/ct600282k.
- [63] Baryshnikov G V., Minaev BF, Slepets AA, Minaeva VA. A study of the role played by the Hartree-Fock orbital exchange in the formation of the energy of the first singlet charge-transfer excited state by the example of JK-62 and JK-201 sensitizing dye molecules. Opt Spectrosc 2014;116:431–7. doi:10.1134/S0030400X14020040.
- [64] Deksnys T, Simokaitiene J, Keruckas J, Volyniuk D, Bezvikonnyi O, Cherpak V, et al. Synthesis and characterisation of a carbazole-based bipolar exciplex-forming compound for efficient and color-tunable OLEDs. New J Chem 2017;41:559–68. doi:10.1039/C6NJ02865A.
- [65] Keruckienė R, Volyniuk D, Bezvikonnyi O, Masimukku N, Ivaniuk K, Stakhira P, et al. Benzo[b]carbazole and indole derivatives as emitters for non-doped deep-blue organic light emitting diodes. Dye Pigment 2018;154:145–54. doi:10.1016/j.dyepig.2018.02.049.
- [66] Dong Z-C, Guo X-L, Trifonov AS, Dorozhkin PS, Miki K, Kimura K, et al. Vibrationally Resolved Fluorescence from Organic Molecules near Metal Surfaces in a Scanning Tunneling Microscope. Phys Rev Lett 2004;92:086801. doi:10.1103/PhysRevLett.92.086801.
- [67] Qiu XH. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. Science (80-) 2003;299:542–6. doi:10.1126/science.1078675.
- [68] Forget S, Chenais S, Tondelier D, Geffroy B, Gozhyk I, Lebental M, et al. Red-emitting fluorescent organic light emitting diodes with low sensitivity to self-quenching. J Appl Phys 2010;108:064509. doi:10.1063/1.3481460.
- [69] Kozma E, Mróz W, Villafiorita-Monteleone F, Galeotti F, Andicsová-Eckstein A, Catellani M, et al. Perylene diimide derivatives as red and deep red-emitters for fully solution processable OLEDs. RSC Adv 2016;6:61175–9. doi:10.1039/C6RA10467C.
- [70] Wang Z, Lu P, Xue S, Gu C, Lv Y, Zhu Q, et al. A solution-processable deep red molecular emitter for non-doped organic red-light-emitting diodes. Dye Pigment 2011;91:356–63. doi:10.1016/j.dyepig.2011.03.034.
- [71] Lee Y-T, Chiang C-L, Chen C-T. Solid-state highly fluorescent diphenylaminospirobifluorenylfumaronitrile red emitters for non-doped organic lightemitting diodes. Chem Commun 2008:217–9. doi:10.1039/B711157F.
- [72] Ledwon P, Zassowski P, Jarosz T, Lapkowski M, Wagner P, Cherpak V, et al. A novel donor–acceptor carbazole and benzothiadiazole material for deep red and infrared emitting applications. J Mater Chem C 2016;4:2219–27. doi:10.1039/C5TC04183J.
- [73] Hung W-Y, Chiang P-Y, Lin S-W, Tang W-C, Chen Y-T, Liu S-H, et al. Balance the Carrier Mobility To Achieve High Performance Exciplex OLED Using a Triazine-Based Acceptor. ACS Appl Mater Interfaces 2016;8:4811–8. doi:10.1021/acsami.5b11895.
- [74] Lee J-H, Cheng S-H, Yoo S-J, Shin H, Chang J-H, Wu C-I, et al. An Exciplex Forming Host for Highly Efficient Blue Organic Light Emitting Diodes with Low Driving Voltage. Adv Funct Mater 2015;25:361–6. doi:10.1002/adfm.201402707.
- [75] Zhao B, Zhang T, Chu B, Li W, Su Z, Wu H, et al. Highly efficient red OLEDs using DCJTB as the dopant and delayed fluorescent exciplex as the host. Sci Rep 2015;5:10697. doi:10.1038/srep10697.
- [76] Ivaniuk K, Cherpak V, Stakhira P, Baryshnikov G, Minaev B, Hotra Z, et al. BaZrO 3 perovskite nanoparticles as emissive material for organic/inorganic hybrid light-emitting

diodes. Dye Pigment 2017;145:399-403. doi:10.1016/j.dyepig.2017.06.020.

- [77] Pelczarski D, Grygiel P, Falkowski K, Klein M, Stampor W. Electromodulation and magnetomodulation of exciton dissociation in electron donor (starburst amine): electron acceptor (bathocuproine) system. Org Electron 2015;25:362–76. doi:10.1016/j.orgel.2015.06.050.
- [78] Morkoç H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Volume 3, GaN-based Optical and Electronic Devices. 2009.
- [79] Cao X, Zhang D, Zhang S, Tao Y, Huang W. CN-Containing donor–acceptor-type smallmolecule materials for thermally activated delayed fluorescence OLEDs. J Mater Chem C 2017;5:7699–714. doi:10.1039/C7TC02481A.
- [80] Chapran M, Pander P, Vasylieva M, Wiosna-Salyga G, Ulanski J, Dias FB, et al. Realizing 20% External Quantum Efficiency in Electroluminescence with Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Exciplex. ACS Appl Mater Interfaces 2019:acsami.8b18284. doi:10.1021/acsami.8b18284.
- [81] Cherpak V, Stakhira P, Minaev B, Baryshnikov G, Stromylo E, Helzhynskyy I, et al. Mixing of Phosphorescent and Exciplex Emission in Efficient Organic Electroluminescent Devices. ACS Appl Mater Interfaces 2015;7:1219–25. doi:10.1021/am507050g.
- [82] Zhang T, Chu B, Li W, Su Z, Peng QM, Zhao B, et al. Efficient Triplet Application in Exciplex Delayed-Fluorescence OLEDs Using a Reverse Intersystem Crossing Mechanism Based on a ΔES–T of around Zero. ACS Appl Mater Interfaces 2014;6:11907–14. doi:10.1021/am501164s.
- [83] Moon C-K, Suzuki K, Shizu K, Adachi C, Kaji H, Kim J-J. Combined Inter- and Intramolecular Charge-Transfer Processes for Highly Efficient Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Reduced Triplet Exciton Quenching. Adv Mater 2017;29:1606448. doi:10.1002/adma.201606448.

9. Pidluzhna, A., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Hotra, Z., Chapran, M., Ulanski, J., Tynkevych, O., Khalavka, Y., Baryshnikov, G., Minaev, B., & Ågren, H. (2019). Multi-channel electroluminescence of CdTe/CdS core-shell quantum dots implemented into a QLED device. Dyes and Pigments, 162, 647-653. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.10.074 (Scopus, **O1**). (результати представлені в розділі 5)

Dyre and Pigements 162 (2019) 647-653



Multi-channel electroluminescence of CdTe/CdS core-shell quantum dots implemented into a QLED device

A. Pidluzhna^a, K. Ivaniuk^a, P. Stakhira^a, Z. Hotra^{a,b}, M. Chapran^c, J. Ulanski^c, O. Tynkevych^d, Y. Khalavka^d, G.V. Baryshnikov^{a,f,*}, B.F. Minaev^a, H. Ågren^{f,g}

*Lole Polytechnic National University, Stepan Bandera 12, 79013, Lois, Ukraine

⁹ Researce University of Technology, al. Forentales/w Warmany 12, 35-959, Research, Felond ¹Department of Molecular Physics, Lods University of Technology, Zeromitikogo 116, 90-929, Luds, Felond

"Yaris Pederych Cherainte Figure, tota University of Incoming, 2010000000 176, 10-50, 1000, Films

*Department of Chemistry and Kanonazoviali Science, Bohdon Rheelnytsky National University, 1803D, Cherkary, Dirain

¹Division of Theoretical Chemistry and Biology, School of Engineering Sciences in Chemistry, Biotechnology and Hechth, ATH Royal Institutes of Technology, 10697,

Stockhalm, Sweden * Department of Physics and Astronomy. Umsala University. But 536, 56-752 20. Uppeals, Sweden

Department of Physics and Automatic, Operand Denmark, But 526, 36-(57-20, Operand, Sender

Reports Quartura dots Care-shell structures Electroluminescence Photoluminescence OGLD

ARTICLE INFO

ABSTRACT

GiTe/CiS core-shell quantum dots were synthesized and implemented into a light emitting device resulting in multi-channel electroluminescence with a light-green emission color. The multi electroluminescence band at about 530 nm corresponds to the emission by the CiTe core (type I core/shell structure), while the next emission hand at 595 nm is antigreed to the crossed recordination of electrons from the conduction hand of the CiTe does and heles from the valence hand of the CiTe core (type I core/shell structure). At the same time, the photohaminescence spectrum of the synthesized CiTe/CitE core-shell quantum dots contains only one emission hand distinctive for type II structures. This behavior of CiTe/CitE core-shell quantum dots upon the electroexcitation allows the extension of the electroluminescence spectrum in the optical region in a way that is useful for lightingsource applications. Such multi-channel electroluminescence can most probably also be reproduced in related core-shell system accounting for size-confinement between the core size and shell thickness.

1. Introduction

The strong exciton binding energy in quasi-one dimensional quantum dots (QD) enables the effect of quantum confinement [1,2]. The significant role of topology and geometrical parameters on the QD band structure and emission spectra has attracted a considerable interest for practical device applications over the last 20 years. In particular, the promising applications of QDs in the next generation display and lighting technology, such as QD-based light emitting diodes (QLEDs), has generated a major research effort [3–5]. Implantation of QDs in electroluminescence emitter devices provides narrow spectra with high color purity and tanable emission wavelengths via varying the quantum dot size, composition and operational stability [6–8]. Moreover, QLEDs can readably be fabricated by solution processes such as spin costing, blade coating and inkjet printing techniques, which is an important aspect for reducing the cost of mass production [9]. Typically QLEDs are made in sandwich structures, where the quantum dots are stacked between the classical organic hole transport (HTL) and electron transport (ETL) layers. Under electrical excitation, carriers are injected in the emitting layer, where they confine and produce radiative recombination. In order to obtain high quantum efficiency in QLEDs use thus needs to understand charge carrier recombination and light generation processes in the QD layers.

During recent years many efficient methods for synthesis of QDs with homogeneous size and favorable optical properties have been proposed [10,11]. A new trend in LED industry has implied a shift from methods of synthesis that involve toxic organic solvents towards the use of aqueous media [12–14]. Considering some complications referring to solution-based deposition of QD layers, and as a result device performance degradation [5,15–10], the application of aqueous solutions in QLED tochnology has to date not been widely used. One of the methods to avoid the above-mentioned "aqueous medium" problem is the

https://doi.org/10.1016/j.dyspig.2016.10.074

Received 3 October 2018; Received in revised form 26 October 2016; Accepted 30 October 2018

Available online 01 November 2018

⁶Corresponding author. Division of Theoretical Chemistry and Biology, School of Engineering Sciences in Chemistry, Biotechnology and Health, KTH Royal Institute of Technology, 10691, Stockholm, Sweden.

E-mail address: globshom@rumbler.ru (G.V. Baryshnikov).

^{0143-7208/ © 2018} Elsevier Ltd. All rights reserved.

fabrication of light emitting devices with application of inorganic/organic heterostructural components. Particularly, in such devices the coating of QD from aqueous solutions onto an inorganic hole transport layer (HTL) like MoO₃ [20,21] is accomplished at the initial stages of the QLED formation. The following steps of this formation involve a technique of thermovacuum deposition for organic semiconductive films or spin-coating from organic solutions.

In the current study we have presented an implementation of CdTe/ GdS core/shell QDs synthesized by a precipitation method from an aqueous medium into the OLED device with a quite simple layered scheme. The fabricated device demonstrates not extraordinary lighting characteristics but very unusual multi-channel electroluminescence (EL) which is principally different from the photoluminescence (PL) spectrum of the same multilayered system as well as from the free QD. Thus, there is a fundamental difference between the EL and PL phenomena of CdTe/CdS core/shell QDs due to the different pathways for the population of the corresponding excited states responsible for the emission process. In this case, the EL spectrum is more rich than the PL one and contains at least three bands of different origin that is important for extending the emission spectrum into the blue and red regions comparing with the single-band deep-orange PL of the QDs both in aqueous solutions and in solid films. This phenomenon is fundamentally important because it can be realized for the related core-shell QDs and corresponding QLEDs with simplified structure and improved efficiency as well.

2. Experiments and methods

Core/shell CdTe/CdS quantum dots were synthesized at room temperature in alkali aqueous solution by the precipitation reaction of CdSO₄ and freshly prepared H₂Te (Fig. 1) according to the method reported by Rogach et al. [13]. Thioglycolic acid was used as a stabilizing agent for the QDs. Hydrogen telluride was produced by the electrochemical method of tellurium reduction on the tellurium cathode. The oxygen dissolved in the reaction media was removed from the system by an argon flow during 10 min.

In more details, 4.4 g 3CdSO₄ × 8H₂O was dissolved in 11 of water in a three-neck round-bottom flask and 2 ml of thioglycolic acid was injected into the solution. The pH was adjusted up to 11 using 1 M NaOH solution. Obtained cadmium precursor solution was bubbled with freshly prepared hydrogen telluride for 10 min. Finally, the flask was connected to a condenser and refluxed at 100 °C for 8 h.

All chemicals were of analytical grade obtained from Sigma-Aldrich: $3CdSO_4 \times 8H_2O$ (purity $\ge 99.0\%$); thioglycolic acid (purity $\ge 98\%$); NaOH (purity ≥ 99 purity); tellurium granular (90.09% trace metals basis).

The average size of the CdTe quantum dots prepared at this stage is about 2.3 \pm 0.3 nm in accordance with the TEM data [22] and spectroscopic measurements [13]. To provide growth and stabilization of a CdS shell around the CdTe QD freshly obtained solution of CdTe QD

Dyec and Pigments 162 (2019) 647-653

was kept at 100 °C for 8 h. A resulting size of the CdTe/CdS quantum dots is about 3.3 nm as follows from optical spectroscopy data and cyclic voltammetry measurements [23]. Because the average size of the CdTe core is about 2.3 nm and the thickness of a 1 monolayer (ML) CdS shell is estimated to be about 0.35 nm [24], the average shell thickness around the CdTe core is estimated to 0.5 nm, which means that the CdS shell grows by about 1.4 ML. These data are closely similar to those published by Wang e1. for the same type of CdTe/CdS core/shell quantum dots [25].

Absorption spectra were recorded with the Carry 5000 (Varian) spectrometer. Photoluminescence spectra of solution and thin films prepared by spin-coating were performed at room temperature with the Edinburgh Instruments FLS980 flucesscence spectrometer with an Xelamp as an excitation source and R-928 photomultiplier detector. The photoluminescence quantum yields (PLQY) of the blends were measured using a calibrated integrating sphere from Edinburgh Instruments. Fluorescence lifetimes were recorded using the time-resolved a photon counting (SPC) method and the EPLED 340 nm ps pulsed light emitting diode as an excitation source.

A spin-coating technique was used for the deposition of QDs active layer by dropcasting of 5 mkl QDs aqueous solution (3 mg/ml) onto the ITO/glass substrate with MoO₂ layer and rotating at 1500 rpm for 30 s and 3000 rpm for next 60 s. Then the samples were dried at 100C for 30 min. Thermovacuum deposited MoO2 was used as the hole injector layer [20,26] and TPBi as an organic semiconductor electron transport layer [21,27]. Ca and Al metal electrodes were disposed onto a precleaned ITO-coated glass surface under a vacuum of 10⁻¹ Torr. The overall scheme for the constructed QLED was ITO/MoO₂(10 nm)/QD (20 nm)/TPBi(50 nm)/Ca(20 nm)/Al(150 nm). The thickness of the thin films was controlled and determined by means of a profilometer (Dektak XT, Bruker). Density-voltage and luminescence-voltage dependences were measured using a semiconductor parameter analyzer HP4145A. The measurement of brightness was obtained using a calibrated photodiode [28] and the electroluminescence spectra were recorded with an Ocean Optics USB2000 spectrometer.

3. Results and discussion

3.1. Photoluminescence spectra and decay kinetics

The absorption spectrum of the CdTe/CdS QD aqueous solution shows a distinctive band at about 550 nm corresponding to the 1s-1s electronic transition in the CdTe core. This assignment is in agreement with the published sizing curve [13]: the 1s-1s absorption at 550 nm corresponds to an average size of \sim 2.5 nm for the CdTe QDs (2.3 \pm 0.3 nm in the current study). The photoluminescence spectra of the CdTe/CdS core/shell QD aqueous solution and of the thick film contain only a single emission band at about 580 and 590 nm, respectively (Fig. 2a). The 10 nm energy shift can be attributed to an aggregation effect upon the formation of the continuous thick film if



Fig. 1. Preparation scheme for the core/shell CdTe/CdS quantum dots stabilized by thioglycolic acid (TGA).

A. Pidhahna et al.

Dyec and Pigments 362 (2019) 647-653



Fig. 2. UV-Vis absorption spectrum of the CdTe/CdS core/shell QDs in aqueous solution and photoluminescence (PL) spectra of QDs solution and thin/thick films (a) that correspond to the type-II structure of QDs (b).

compared to the aqueous solution and thin film spectra. The emission spectra of the solution and films stay the same at the different excitation wavelengths. It should be noted also that the PL spectra of the thin film and of the aqueous solution are identical (Fig. 2a). The photoluminescence quantum yield (PLQY) for the aqueous solution of CdTe/ CdS core/shell QD samples equals to 39% and for spin-coated thin film-17%.

It is well known fact that CdTe/CdS core/shell QDs can be divided into two categories based on their potential structures: type-I and type-II QDs [29-32]. In type-I QDs, electrons and holes are confined to the same space in the GdTe core, i.e. the electron-hole recombination occurs just in the core. However, in type-II QDs, holes and electrons are spatially separated due to the type-II band alignment (holes are in the GdTe core, while electrons reside in the CdS shell). That is the reason for that the luminescence of type-II GdTe/CdS core/shell QDs occurs through the recombination of electrons from the conduction band (CB) of the GdS shell and holes from the valence band (VB) of the GdTe core (Fig. 2b). It provides a distinctive red shift of the main luminescence band for the CdTe/CdS core/shell system comparing with the same size CdTe QD without shell. The time-resolved transient absorption spectroscopy experiments carried out by Wang et al. [25] directly shows that the CdTe/CdS core/shell QDs gradually developed from quasitype-I to type-II as the shell thickness is increased from 0.3 to 1.6 ML (e.g. from 0.1 to 0.55 nm). The quasi-type-I system means that the hole is localized in the core, and that the electron is localized not exactly in the core but delocalized over the whole nanocrystal because of the very small size of the shell. Considering the quite thick CdS shell(0.5 nm) around the GiTe core (2.3 nm) the CdTe/CdS quantum dots correspond in our case to the type-II systems. Thus, for both aqueous solution and thin solid film the emission at 580 nm (Fig. 2a) is attributed to the recombination of electrons from the CB of the CdS shell and holes from the VB of the CdTe core through the initial intermediate nonradiative transfer of an electron from the CB of the CdTe to the CB of the CdS shell (dashed arrow in Fig. 2b).

The PL decay in the plain CdTe core is usually well fitted by blexponential functions. Wang et al. [25] have established PL lifetimes equal to 1.3 ns (71%) and 7.2 ns (29%) for the 2.1 nm CdTe QD in aqueous solution. Close similar data were published by Zeng et al. [33] for 1.5 nm CdTe species (1.3 ns (63%) and 7.3 (37%)), while for the larger QDs of 3 nm size the PL lifetimes are slightly higher – being equal to 2.0 ns (45%) and 10.3 ns (55%). The fast PL decay component corresponds expectedly to an exciton recombination, while the slow component most likely originates from the surface-related emission or the emission of dark excitom [33–35].

The PL decay curves of the two CdTe/CdS QD samples measured in this work for the thin film (Fig. 3a) and aqueous solution (Fig. 3b) at the photoluminescence band maxima (S80 nm) also fit well with the biexponential functions (Table 1) similar to the bare CdTe QDs. However, in contrast to the PL decay components of core-shell samples are definitely longer than that of the bare CdTe QDs. It happens due to a delocalization of the electron in the CdS shell (type-II system behavior). From the quantum theory point of view the spatial separation of the electron in the shell and the hole in the core provides a decrease of the overlapping between the hole and electron wave function that corresponds to the longer radiative lifetime [33]. The hole-electron separation also decreases the probability of surface-related emission, and thus the slow component of the PL decay for the core-shell system becomes two-three times longer relative to the bare CdTe QDs.

Herein we have also estimated the main photophysical constants of the QDs using the following relations:

$$PLQY = \frac{k_r}{k_r + k_w},$$
 (1)

$$\frac{1}{\tau_{w}} = k_r + k_w,$$
 (2)

where k_r and k_{ur} are the rate constants for the radiative and non-radiative processes, τ_{ur} is the average PL lifetime estimated through the τ_1 and τ_2 time constants and B_1 and B_2 amplitudes of the components [36]:

$$\tau_{ac} = \frac{B_1 \tau_1^2 + B_1 \tau_2^2}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2}$$
(3)

The radiative lifetime for the studied CdTe/CdS core/shell QDs equals 63 and 119 ns for the aqueous solution and thin solid film samples that correspond to the PL rate constants of 1.6×10^7 and 8.4×10^6 s⁻¹, respectively. These data are in a close agreement with published values [33] for the similar size CdTe/CdS core/shell QDs. Accounting for the fact that the PLQY depends on the aggregation state and that it equals about 39% in aqueous solution and 17% in the solid state, the nonaradiative rate constant k_{ar} has been estimated to 2.5×10^7 and 4.1×10^7 for aqueous solution and thin film, respectively.

Having established the type-II behavior of the synthesized GdTe/ GdS core/shell QDs it is interesting to test them as an active layer in QLED compositions and investigate how the emission properties of the type-II QDs depend on the excitation source (photoexcitation vs. electroexcitation), see below.

3.2. QLED characterization

The overall construction scheme and energy diagram of the fabricated QLED are presented in Fig. 4a and b, respectively. The energies of the conduction and valence band edges (vs. vacuum) were adopted as

Direct and Planness: 362 (2010) 647-652

A. Pidhahna et al.



Fig. 3. Photohaminescence transients measured at the photoluminescence band maximu of QDe in film (a) and in agareers solution (b). She line depicts the fitting curve by two single exponential decay components ($\lambda_{4\alpha} = 340$ nm). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web vertion of this article.)

Table 1

Fitting results of the transients photohiminescence and photophysical constants of the CdTe/CdS care/shell QDs sequence solution and of the thin solid film (0.... = 340 nm).

int rispinish

80

100

60

Sneuple	Q/Y	2	91,38	8.96	44, 84	84, %	iw, 26	44, 381	k., 5 ¹¹	k
Solid film	0.17	1.275	8.36	7.8	20.7	92.3	20.3	119	8.4×10^{4}	4.1×10^{2}
Aqueous solution	0.39	1.323	2.40	7.8	25.12	92.3	24.7	68	1.6×10^{2}	2.5×10^9

-2.3 and -5.3 eV for the MoO₂ hole transporting layer [20,26,37], -2.1 and -5.4 eV for the TPBi electron transporting layer (ETL) [38], -3.7 and -5.7 eV for the CdTe/CdS QD of 3.3 nm size [23]. The electron and hole workout for the ITO anode and CacAl cathode were taken as -4.7 and -2.9 eV, respectively [39]. MoO, was chosen as a HTL to decrease the barrier for hole injection. In combination with the well known ETL and hole blocking TPBi layer, the enciton structure of the QLED could be confirmed.

As can be seen from the CIE1931 chromaticity diagram (Fig. 4c), the fabricated device possesses the overall light-green color which corresponds to the electroluminescence (EL) spectrum presented in Fig. 5a (red line). This spectrum contains three broad bands with maxima at 420, 530 and 595 nm in great contrast to the single band PL emission with maximum at 580 and 590 nm for the thin and thick solid film, respectively. The EL spectrum can be explained by the mixed type-I and type-II behavior of GdTe/CdS core/shell QDs upon the excitation by

injection of holes and electrons into the QD active layers (Fig. 5b). The most intensive EL hand at 530 nm (arrow 1 in Fig. 5b) corresponds to the emissive recombination of holes and electrons in the GdTe core which is typical for type-I core-shell QDs [22]. The applied voltage induces a charge carrier transfer into the core overcoming the harrier between the CB of the CdS shell and the CdTe core (Fig. 5b). However, the EL band at 530 nm is slightly blue shifted comparing with that hand in the PL spectrum of CdTe/CdS QDs of the same size (545 nm [22]), 560 nm [25]). That can probably be explained by the strain-induced band shift effect which means that the growth of the CB edge level of the CdTe core is affected by the growing of the shell thickness [40]. The thicker the GIS shell the higher energy of the 12-14 transition in the CdTe core, e.g. the emission hand of the type-I CdTe/CdS QDs shifts to the blue region because of the strong strain effect of the CdS shell.

The next EL hand at 595 nm (arrow 2 in Fig. 5b) corresponds to the distinctive hand in the PL spectrum of the type-II CdTs/CdS core/shell

> Fig. 4. Principal scheme (a) and the energy diagram (b) for the fabricated QLED together with a CIE1931 chromaticity diagram (c) in which the black points corresponds to the color coordinates of the device and PL maximum of the CdTe/CdS QDs in solid film. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)



Dyes and Piements 362 (2019) 647-653

______ 1.0 3.44 Normalized EL, a.u. CdS 0.8 Normalized PL. TPRE CdTe 0.6 Cat(-) Carle 0.4MaO 0.2 An(+) ITO 0.0 400 600 500 700 800 Wavelength, nm b a

Fig. 5. The EL spectrum (at 15 V) of the fabricated device vs. the solid film PL spectrum of GdTe/CdS core/shell QD (a) and the proposed scheme of electroluminescence for the current QDs. The arrows 1, 2 and 3 correspond to the EL hands at 530, 595 and 420 nm respectively. The dashed line represents the trap level in this system.

QDs. It means that some part of the electrons injected from the cathode is still localized in the GdS shell causing recombination with the holes from the GdTe core (type-II behavior). The weak EL band at 420 nm (arrow 3 in Fig. 5b) most likely corresponds to the exciton emission of the GdS shell together with the emission of surface-localized traps [21].

A. Pidhahna et al.

The device characteristics are presented in Fig. 6 and maximum values of efficiency are summarized in Table 2. The QLED exhibits a high turn-on voltage of 9V and maximum brightness of 3100 cd/m² at 20V. The high turn-on voltage of the device can be explained by the presence of a significant barrier for hole transport between the HTL and the quantum dot emissive layers. The current efficiency, power efficiency and external quantum efficiency of the QLED were found to be 0.85 cd/A, 0.19 Lm/W and 0.4%, respectively. It is notable that the device demonstrates a stable current efficiency in a wide range of brightness from 1000 up to 3100 cd/m² (Fig. 6b). Also, the current and power efficiency are almost independent on the current density in the range from 30 to 350 mA/cm², which also suggests a high stability of the constructed QLED with respect to electrooxidation of the active QD layer with subsequent electrodegradation of the whole device.

It is important to note, that fabricated device indeed demonstrates a mixed type-I and type-II behavior of CdTe/CdS core-shell QDs upon electroexcitation that allows to significantly extend the EL spectrum into the green-blue region. Incorporation of an additional stable blueemissive layer into the proposed multilayered QLED should affect the resulting white emission color [41–43]. The fabrication of such a WQLED device is an upcoming task in our group.

We should also note that this is not the first attempt to fabricate QLEDs based on CdTe/CdS core-shell quantum dots. Previously, Molaei and Pourjafari [44] utilized such kind of QDs (the core size is about 6 nm and 2 nm CdS shell surrounds the CdTe core) in a similar ITO/ MoO₃/PVK/QDu/Mg-Ag QLED. However, due to the relatively high thickness of the GdS shell and large size of the whole QDs their QLED demonstrates only one EL band at 600 nm that corresponds to the type-II core-shell system. Most likely, this is again due to the strain-induced shift of the GB in the CdTe core. This effect provides a high energy barrier between the CBs of CdS and CdTe and thus the injected electrons can not migrate into the CdTe core but remain localized in the shell providing the emissive recombination with the holes from the CdTe core (distinctive type-II behavior). Therefore we can conclude that the mixing of the type-I and type-II electron-hole recombination pathways and thus the broadening of the EL spectrum profile can be observed only for small CdTe/CdS core-shell quantum dots (about 3–3.5 nm) with a moderate thickness of the CdS shell (about 1.5 ML).

4. Conclusions

The fact that inclusion of quantum dots in electroluminescence emitter devices provides great potential possibilities to obtain narrow spectra with color purity and high tunability we have studied in the present work the operability and use of small core/shell QDs in an organic light-emitting device (OLED). Small core/shell GdTe/CdS quantum dots synthesized by a precipitation method and stabilized by thioglycolic acid were used as the OLED emission layer. A spin-coating technique for the deposition of the QDs from the aqueous solution combined with the thermovacuum deposition of transporting layers has been used. The resulting electroluminescence spectrum contains three main emission bands that correspond to multichannel radiation through different electron-hole recombination pathways. Comparing the electroluminescence spectrum of the device with the photoluminescence spectra of thin and thick film core/shell GdTe/CdS quantum dots we



Fig. 6. Current density-voltage, brightness-voltage (a) and current efficiency-brightness characteristic (b) for ITO/MoO₃(10 nm)/QD(20 nm)/TPHi(50 nm)/Ca (20 nm)/Al(150 nm) QLED.

A. Hillsholma et al.

Table 2

Summary of QUED performance.

Surrows in a	annes a draw harmanne.								
Deslice	$V_{\rm av}V$	Max hrighment at 20%, $\mathrm{ed}/\mathrm{st}^2$	Max current officiency, $c \bar{z} / \lambda$	Max power efficiency, Im/W	Max control quantum efficiency, %	GE coordinates			
QLED	9.0	3100	0.95	0.10	64	0.351; 0.408			
QLID [++]	8.0	52.7	÷.	2	20				

ran conclude that they can possess only type II behavior upon photoexcitation and mixed type I/II behavior upon electroexcitation, i.e. upon voltage-induced injection of holes and electrons into the active layer. This is the first observation of mixed type I/II behavior for the thin-shell CdTe/CdS quantum dots. Such effects can probably also be observed for related core/shell systems like CdTe/2rS, CdSe/CdS and provide a possible pathway to improve current OLED devices with respect to performance and color quality.

Acknowledgments

The calculations were performed with computational resources provided by the High Performance Computing Center North (HPC2N) which is a Swedish national center for Scientific and Parallel Computing through the project "Multiphysics Modeling of Molecular Materials" SNIC 2017-12-49. The study was also supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (projects no. 0118U003862, 0117U005908 and 0118U000268), by Carl Tryggers foundation (Goant No. CTS 17:514) and Olle Englevist Byggmistare foundation (contract No. 189-0223). M.C. and J.U. are grateful for financial support from grant 674990 EXCILIGHT-H2020-MSCA-ITN-2015.

References

- [3] Thambidumi M, Mathokamananiny N, Agikas S, Marupao N, Vasantha S, Eulanandamptobles R, Senthil TS, Strong quantum confinement effect in neucrystaline GE. J Masse Sci 2010;45:2254–81:nps://doi.org/10.1007/s10853-810-4325-7.
- [2] Breendi MG, Strigersold MJ, Braz LE. The quantum mechanics of larger semiconductor chatters ("Quantumbors"). Annu Rev Phys Chem 1990;41:477–460 ttps://doi.org/10.1146/semirriv.pc.41.100100.002401.
- [3] Dai S-W, Hea B-H, Chen C-Y, Lee C-A, Lia H-T, Wang H-F, Haang T-C, Wu T-L, Manikandan A, Ho R-M, Tano C-S, Cheng C-R, Chueh T-L, Lin H-M. Percedular quantum dolt with neur unity solution and neur-film photokaninescent quantum yield by ransel space symbolic. Adv Manw 2018;20:1705522–40(space) doi:10.1001/ 1005004011011010041.
- [4] Kim J, Shim HJ, Yang J, Choi MK, Kim DC, Kim J, Hyeon T, Kim D-H. Ultrathin quantum dot display integrated with wearable electronics. Adv Many 2017;170021770:pp://doi.org/10.1000/values.201710/217.
- [5] Kim H-M, Geng D, Kim J, Hennig E, Jang J. Metal-acide stanked electron transport layer for highly efficient inverted quantum dut light emitting diodes. ACS Appl Mater Interchans 2016;39:42132672 - hiddrays. //doi.acy.101.1021./accent.604.10214.
- [7] Kagan GR, LiDhitu E, Sargent EH, Talapin DV. Building devices from enlimital quantum data. Science 2016;353:6302. aa:55223 https://doi.org/10.1126/sciences au/55221.
- [8] Lin Q. Chen F, Wang H, Shen H, Wang A, Wang L, Zhang F, Guo F, Li LS. ACS Appl Maner Interfaces. 2016;9:191:11557–620 pps/vdmi.org/10.1023 /access. 2016;9:1940.
- [9] Lin Y, Li F, Xu Z, Zheng C, Gun T, Xie X, Qian L, Fu D, Yan X. Efficient all-minimum processed quantum dor light emitting disable based on indept pointing technique. ACS Appl Mater learnings 2017;9(30):25566–120:nps://doi.org/10.1021/sci.org/ 10.10201.
- [10] Xin X, Lian Z, Du G, Li Y, Ma M, Yao K. Kun-gawa luminescent Cd2mleti nanoorystaic synthesized with activated alkylthiol. J Lumin 2012;132:100–Etrops://doi. org/10.1016/j.jlumin.2011.07.025.
- [11] Bansal AE, Sajjad MF, Antolini F, Strova L, Gelys P, Racistratos G, André P, Hirzer A, Schaeldt Y, Ortolani L, Toffanin S, Alfard S, Schweft U, Sanasel EDW. In sizu formation and photo patterning of emissive quastram does in small organic maincules. Nanoscale 2015;7:11143-723trtps://doi.org/10.3376/clan014405.
- Colherts E.M., Wieck MM, Janssen RAJ. Aqueous nanoparticle polymer solar ordis: effects of surfactnet concentration and processing on device performance. ACS Appl Mater Interfaces 2017;9:13200–907091/doi.org/10.1022/journal/7400657.
 Rogach AL, Franzi T, Klar TA, Feldmann, J, Gapenik N, Lesnyak V, Sharvel A,
- [13] Rogach AL, Franzi T, Elar TA, Feldmann J, Gapenik N, Lempak V, Sharrel A, Sythematike A, Rakovich TP, Donegan JF. Aqueena synthesis of thiol-capped GITs nanocrystatic status of the-art. J Phys Chem C 2007;111:14628-articipes/.doi.org/ 10.1003/set734628.
- [14] Silta PO, Carvalho MS, Mendonça R, Macedo WAA, Ralauweit K, Beies P, Schlaven

MA Effect of surface ligands on the optical properties of accessa soluble GPBs quartum dots, Nanoscale Box Lett 2012;7:536(https://doi.org/10.1106/1506-2768) 2020.

- [15] Rock J, Bae WK, Lee D, Park I, Lim J, Park M, Cho H, Wao H, Yuon DV, Char K, Lee S, Lee C. Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an invested device structure. Nano Lett 2012;12:2262-40;npm://tol.org/10.10221/v120012254.
- [16] Garago J-M, Halpert JE, Balavie V, Raswedd ME. NiO as an incorporate hole-transporting layer in quantum-dot light-emitting devices. Nano Lett 2006;6(12):2991-407077/doi.org/10.1021/sdtm21208.
- [17] Gao F, Wang H, Shen P, Li X, Zheng Y, Shang Y, Zhang J, Ning Z, Yang X. High-officiency and stable quantum data light-senisting diodes exabled by a solution-processed metal-doped mideri oxide hole injection interfacial layer. Adv Funct Materi 2017;17:04200 (2017). doi:10.1017/04200.2017704.2000
- [18] Han S, Yang X, Zhu Y, Tan C, Zhang X, Chen J, Huang Y, Chen R, Luo Z, Ma Q, Sindoro M, Zhang H, Qi X, Li H, Huang X, Huang M, Sun XW, Hau Y, Zhan H. Synthesis of WO₂-WX₂ (n+2.7, 2.9, X = 5, Se) hearenetmentation for highly efficient group quantum dat light-entiming diados. Angew Chem Int Ed 2017;56:10406-400xtpt://doi.org/10.1002/angs.2017056177.
- [14] Zhang Y, Wang S, Chen L, Fang Y, Shen H, Du Z. Solation-processed quantum dor light-smitting diades based on NiO nanocrystals hole injection layer. Org Electron. 2017;44:189-497https://doi.org/10.1016/j.org/1.2017.01.023.
- [20] Zeng Q, Xu Z, Zheng C, Liu Y, Chen W, Guo T, Li F, Xiang C, Yang Y, Cao W, Xie X, Yan X, Qian L, Hollosny PH: Improving sharps injection via a blade-coating nolyhdroxan could layor: toward high-performance large-area quantum-dot lightemitting flodes. ACS Appl Mater Interfaces 2018;10(9):8258-6-01229. / doi.org/10. 1020/1000001.9110120.
- [21] Yu H-T, Su Y-K, Chiang R-K, Huang C-Y, Chen C-J, Yu H-C. Solution-processible Math. for efficient light-emitting diodes based on giant quantum den. IEEE Photon Technol Lett. 2016;29(20):2156–90:rps.//doi.org/10.1109/12/1.2016.2578643.
- [22] Tynkerych O, Kamsun V, Varons I, Filonesiko S, Khalavka Y. Synthesis and proportise of water-soluble blue-emitting Mn-alloged CdTe-quantum data. Nanozale Res Lett. 2018;13:132–Propert Adv. pp; 10.1106 (11107) 1010-2528-y.
- [23] Tyckerych OO, Vyhaan NM, Fochuk PM, Khalavka WR. Temperature dependence of the bandgup of CaTo-CDS cure-chell quantum dom. In: Feerable O, Tataraka L, editum: Nanophranonics, mano-optics, nanocompositest and surface studies. vol. 167. Springer Proceedings in: Physics, 2015. p. 255–640 https://doi.org/10.1007/ 0078-3119-385-0-0-17.
- [24] Li Ji, Wang YA, Gao W, King JC, Mishima TD, Juhason MB, Peng X. Large-scale synthesis of neurly mesodisperse GES/CES news/theff neurosystule using all-stable magnetic via mecositive ion layer adsorption and reaction. J Am Chem Soc 2000;125(41):12567–75:reps/.viai.org/10.1021/j.4008.0603.
- [25] Wang L, Wang H-Y, Gao B-R, Fen L-Y, Jiang Y, Chen Q-D, Han W, San H. Transiert absorption spectroscopic study on hand-stracture-type change in GETs/CES corrshell guartum dois. IEEE J Quart Electron 2011;67(9):1177–94 https://doi.org/10. 1109/JQE.2011.2179802.
- [26] Li P, Shen J, Lin X, Cao Z, Cai X, Li J, Ding K, Liu J, Tu G. Flexible QEED and OPV based on transparent polyimide substrate with rigid aloyclic asymptotic isomer. Org Electron 2017;51:54–62https://doi.org/10.1056/j.org/0.2117/04.010.
- [27] Huang J, Sun N, Chen P, Tang R, Li Q, Ma D, Li Z. Largely blas-duffed sminitor dravegly minor structural modifications: molecular dwigs, synthesis, aggregationinduced emission and deep-blase OLED application. Chem Commun 2014;59:2136–Bitmer / doi:10.1019/sciture-96030.
- 2014 Str.2246–Berrger, vinit.org, (1):1019. ether-Willilg.
 (26) Founist K, Chenpak V, Stakhira P, Baryshnikov G, Minaev B, Hotra Z, Taryk P, 20ydischevikii V, Voljeniki D, Alazimettyvis O, Penyskh B, Lamaskas A, Tamalenician S, Grandevicias JV, Ágons H. BažrO, provekke ranoparticles as eministive material for organic fourganic hybrid Systematring diodes. Dyve Resnees, 2007;145:190–48(Januar). doi:10.1016/j.dvene.2017.01.001
- Rgments 2017;145:399–403/stpp://doi.org/10.1016/j.dpppg.2017.086/20.
 [29] Wanaube T, Takahashi K, Shimura K, Kin D. Johannes of Currier localization at the consystell interface on the trangemente dependence of the Stokes shift and the phonointicizencence decay true in CED-203 type-8 quantum dots. Phys Rev B 2017;96:035205/https://doi.org/10.1100.795pdtw8.96.035055.
- [30] Wang J, Long Y, Zhang Y, Zhong X, Zhu L. Perparation of highly luminescent GDTs/ G2E care/shell quantum data. ChemPhysChem. 2009;10:680–53:tpt://dmineg/10. 1002/sphr. 200800072.
- [31] Thuy UTD, Liens NQ, Transition from type-I to type-II G/Te/GB core/shell quantum data synthesized in some at low temperature. Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol 2013;4:0460100trps://doi.org/10.1008/2043-6262-4-4-046000.
- [32] Gu Z, Zou L, Fang Z, Zhu W, Zhang X. One-per synthesis of highly huminessent (dTiv/GS conv/shell nanocrystals in squeeze phase. Nanirechnology 2008;19:125604(200);200:200710.1088/24894/19/12/125604.
- [23] Zeig Q, Kang X, San Y, Zhang Y, Tu L, Zhao J, Zhang H. Synthesis and optical properties of type II GTIn/GS convolutil quantum dats in squeese solution via nacessite ion layer adsorption and reaction. J Phys Chem. C 2006;11212229:5547-404msc. Adv. 2010;10:11031;10:5110462.
- [34] Wang XV, Qu LH, Zhang JT, Pong XG, Xiao M. Surface-rolated emission in highly

Dyes and Pignenia 363 (2019) 647-653

A. Pidlutheu et al.

Institutioner Glie quantum dots. Nam Lett 2003;1:1103-6https://doi.org/10. 1023/s00342401.

- [35] Efriss AlL, Rosen M, Ranz M, Nirmal M, Niervis Id, Bowendt M. Band-odge multitus in quantum data of semisinediactors with a degenerate valence hand: dark and bright eaching states. Phys. Rev. B 1096;54:48428 args://doi.org/10.1103/PhysRevB.24 4041.
- [36] Chan Khi, Mathao KA, Paul A. Alivianas size-coatrolled growth of GEs masscrystals in microfluidic reactors. Nano Lett 2010;3(2):199–200 https://doi.org/10. 1021/w00204401.
- [17] Fang Y, Jing K, Wu Z, Chen H, Li W, Zhao S, Zhang Y, Wang L, Zhen J, Hu B. Architectural engineering of nanowire network fate partners for 30 µm wide flexible quantum dot light-emirting diode application. ACS Nano. 2016;10:10022-30(parper/side) args10:1021/semmon.020404106.
 [38] Srivantava R, Joshi LR. The effect of substituted 1.2,4-triacole mainty on the
- [36] Strinatusa R, Josha LR. The effect of substituted 1.2,4-triacole matery on the emission, phosphorescent properties of the blas emitting heavaleptic iridium(EI) completes and the OLED performance: a theoretical study. Phys Chem Chem Phys 2014;16:1720+: 948:repr./doi.org/10.1039/v4ep002668.
- [39] Chergoli Y, Szähhim P, Minaev R, Barythnikov G, Stromylo E, Heldhynekyy J, Chapton M, Volyteink D, Herra Z, Dabsdime A, Tamizetteirere A, Vannyak L, Grazalevictor JV. Miking of phosphorescent and exciptes entionion in efficient or ganic electrochaminescent devices. ACS Appl Mater Interfaces 2005;07:1219–255 https://doi.org/10.1021/act6070510g.

- [40] Jing L, Kenthaw SV, Kipp T, Kalynchuk S, Ding K, Zong J, Jiao M, Sun X, Meses A, Bogach AL, Gao M. Intright into strain effects on hand Aligument shifts, Cartier Incultation and recombination kinetics in CdTv/CdS core/shell quantum dost. J Am Chem Soc 2015;(37)(5):2073–041mps://doi.org/10.1031/ja5137162.
- [41] Grybanikain-Kaminkiene G, Isaniak K, Engdaianas G, Taryk P, Staiblan P, Rarythailou G, Volynik D, Cheigad V, Minaev B, Horra Z, Agren H, Grandenitrus JV. Contribution of TADE and excipito: eminion for efficient "wane-white" OEEDs. J Masse Chem. C 2008;6:1543–558(stp://doi.org/10.1019/C970253040).
- [42] Dekurps T, Simukaitisne J, Korackas J, Volyniak D, Bessikasurpi G, Cherpak V, Stakhira P, Joanisk K, Helabyrekyy I, Baryshnikov G, Minaev R, Grandevicias JV, Synthesis and characterisation of a carbanole-based hipolar earlpite-forming composed for efficient and online-smallels OLEDs. New J Chem. 2017;41:559–60(https:// doi.org/10.1039/CDVL00055.
- [43] Cherpalt V, Stakhim P, Minaev E, Ravyshullav G, Stromylo E, Heithynolsyy I, Chapran M, Volyniak D, Tomkard-Lakilenei D, Malianaskas T, Getantis V, Tomkevicinus A, Simokaiteus J, Grandericius JV. Efficient "Warm-White" OLEDs Based on the Phosphoneseesis bio-Cyclomeralated (indiam/BI) Complex. J Phys Chem C 2014;118:11271-#trapit/stationg/10.1021/pi0004776.
- [44] Malasi M, Poarjafari S. Investigation of electrolamine-source properties of CdDogCdS care-shell assocrystals (NGc). Bull Mater Sci 2014;37(1):97:2263-014arg/10.1007/v12034-014-0425-z.

10. Keruckienė, R., Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Masimukku, N., Ivaniuk, K., Stakhira, P., & Grazulevicius, J. V. (2018). Benzo[b]carbazole and indole derivatives as emitters for non-doped deep-blue organic light-emitting diodes. Dyes and Pigments, 154, 145–154. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.049G</u> (Scopus, Q1). (результати представлені в розділі 7)

Dyes and Pigmonts 154 (2010) 145-154.



Benzo[b]carbazole and indole derivatives as emitters for non-doped deepblue organic light emitting diodes



Rasa Keruckienė", Dmytro Volyniuk", Oleksandr Bezvikonnyi", Naveen Masimukku", Khrystyna Ivaniuk^b, Pavlo Stakhira^b, Juozas Vidas Gražulevičius^{a,}"

* Inpartment of Polyneer Chemistry and Technology, Kausas University of Technology, Radvilleng an 39, 137-50254 Kausas, Lithumia *Leix Polynechnic National University, Stepon Bandera 12, 79013 Leix, Ukraine

ARTICLE INFO

Equeords henzo(b)carhassie Ripolar charge transport Non-doped OLED

ABSTRACT

Derivatives of indole and hemo(b)carbacole were proposed by employing efficient regionelective acid-catalysed synthesis of 110, 1-methyl and 1-maphthylindole with o-phthaldialdehyde. The synthesized compounds were characterized by NMR, IR and mass spectrometries. They form molecular glasses with glass transition temperatures ranging from 86 to 116 °C. Naphthyl-substituted derivatives showed high thermol stabilities with 5% weight loss temperatures of 460 and 413 °C, while their methyl-substituted counterparts exhibited by ca. 90 °C losser 5% weight loss temperatures. Their solutions exhibited blue emission with quantum yields of 67%. Ionization potentials of the compounds estimated by cyclic voltammetry are in the range of 5.49–5.65 eV, while the values obtained using photoelectron emission in air method are in the range of 5.16–5.28 eV. The layers of the compounds exhibited ambipolar charge transport with time-of-flight charge drift mobility values well escording 10⁻⁵ cm²/(Va) at high electric fields. Non-doped mothylindole and benan(b)carbasole derivative based device emitted deep-blue light with the maximum intensity at 410 ren and CIE of (0.21, 0.16), and it enhibited a maximum external quantum efficiency of 3.4%.

1. Introduction

Organic light emitting diodes have attracted considerable attention due to their great application potential in large area flat panel displays and solid-state lighting [1,2]. The search for suitable materials for these devices is still a subject of interest. Unbalanced charge injection and transport is a major problem in blue or deep-blue OLEDs, especially in non-doped devices [3–6]. Balancing charge transport is one of the most important ways to obtain highly efficient OLEDs. Recently, hipolar materials containing electron-donor and electron-acceptor moieties were used to improve the halance of charge transport in OLEDs [7–9].

Selection of appropriate materials for each layer of OLED is of great importance. However, many methods used for the synthesis of electroactive materials suffer from the drawbacks such as low yields, prolongid reaction times, use of hazardous, expensive, moisture-sensitive reagents, harsh reaction conditions, tedious workup procedure, and difficulty in recovery, and resultive of the catalysts [10–12]. There is a need to develop efficient and versatile methods for the synthesis of electrons.

Derivatives, hearing extended n-electron conjugated systems, such

as pentacene- [13] or anthracene-based electroactive compounds [14,15], are extensively studied as components of optoelectronic devices because of their improved charge-transporting and emissive properties. A possible approach towards compounds bearing extended n-electron conjugated systems is aromatic acid-catalysed direct cycliration reactions [16] when various heterocyclic aromatic compounds with extended n-electron conjugated systems, such as henzo[b]carbazole, are formed [17,18]. However, reports of the photophysical and charge-transporting properties as well as employment of benzo[b]carbazole derivatives in the active layers of optoelectronic devices are still scarce [19,20]. Benzo[b]carhazole-based derivatives so far were used in OLEDs only as hosts providing a great improvement of device efficiencies [19] and device life-times [20]. Some earlier reported benzo[b] carbazele-based derivatives exhibited high photoluminescence quantum yields (PLQYs) (> 60%) [21], however they were not used in OLEDs as emitters due to the excimer-forming properties [14].

Aiming to design highly efficient deep-blue emitters having both good emitting and charge-transporting properties for non-doped OLEDs, we introduced indulyl and naphthyl substituents into benzo[b] carbazole molecular design can provide both: less efficient conjugation, such molecular design can provide both: less efficient conjugation,

https://doi.org/10.1016/j.dyspig.2010.02.049.

Received 2 January 2018; Received in revised form 22 February 2018; Accepted 27 February 2018

Available online 01 March 2018

¹⁷ Curresponding autor: Department of Polymer Chemistry and Technology, Kannas University of Technology, Radvilling av. 19, 17-56254 Kannas, Lithunnin, Fendf address: Journe-grandwidee(Jiru, h. (J.V. Grahabetičkas).

required for high PLQYs, and non-planar molecular structures, required for restriction of excimer formation. In this work, regioselective acidcatalysed reactions of 1*H*, 1-methyl and 1-naphthylindole with ophthaldialdehyde were employed for the synthesis of four efficient emitting and bipolar charge-transporting materials. The influence of the substitution patterns on the properties of the materials obtained is discussed. Importantly, hole and electron drift mobilities of the layers of all the studied indolyl-substituted benzo{b]carbazole derivatives exceed 10^{-3} cm²/(Vs) at high electric fields, at room temperature. Moreover, excimer emission is observed only for two compounds in solid-state, while, in a case of other two, intermolecular interactions between benzo{b]carbazole units is hindered due to the presence of bulky and rigid naphthyl-substituents resulting in the absence of excimer emission. Better device performances are observed for non-doped OLEDs based on emitters having no excimer forming sites.

2. Materials

1-Methylindole, o-phthaldialdehyde, potassium tert-butoxide, 4-vi-nylbenzylchloride, p-toluenesulfonic acid monohydrate, phosphorus (V) oxychloride (POCl₃) (all from Aldrich), sodium bicarbonate (NaHCO₃) (from Reakhim) were used as received. 1-Naphthylindole was synthesized as described before [22]. Bathophenanthroline (BPhen), copper iodide (CuI), diphenyl-4-triphenylsilylphenyl-phosphineoxide (TSPO1), 4,4',4"-tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA), molybdenum trioxide (MoO₃), 2-(4-biphenylyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD), 2,2',2"-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzinidazole) (TPBi) were used for OLED fabrication as securived from Sigma-Aldrich and LUMTEC.

1-Methyl-11-(3-(1-methylindolyl))benzo[b]carbazole (1). To the mechanically stirred solution of o-phthaldialdehyde (0.100 g, 0.746 mmol) and 1-methylindole (1.49 ml, 0.195 mmol) in chloroform (3 ml), phosphorus (V) oxychloride (0.069 ml, 0.746 mmol) was added dropwise. The resulting solution was stirred at room temperature for 35 min and then quenched with saturated sodium bicarbonate solution. The crude product was extracted with dichloromethane, filtered and the solvent was evaporated. The product was purified by silica gel column chromatography using the mixture ethylacetate:hexane (1:4) as an eluent. The product was recrystallized from the mixture of dichloromethane and methanol. Yield of yellowish crystals was 0.117 g, 44%. M.p. 241 °C (DSC). M_w = 360.16 g/mol. C₂₀H₂₀N₂. ³H NMR (400 MHz, CDCl₂) § 8.05 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.97 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.49 (t, Ar., 1H), 7.40 (t, Ar., 1H), 7.34 (t, Ar., 3H), 7.18 (m, Ar., 1H), 7.08 (m, Ar., 1H), 7.02 (t, Ar., 1H), 6.84 (t, Ar., 1H), 4.01 (s, -CH₂, 3H), 3.91 (s, -CH₂, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) & 144.01, 141.15, 136.77, 132.71, 127.43, 126.49, 124.35, 123.28, 121.41, 120.34, 119.23, 118.55, 111.99, 109.06, 107.28, 102.15, 33.24, 28.87. IR (solid state on ATR, cm⁻¹): 3051 (Ar. C-H), 2925 (Alk, C-H), 1625, 1600, 1470, 1433 (Ar, C=C), 869, 829 (Alk. C-H). Elemental analysis for C20H20N2. % Calc.: C, 86.64; H, 5.59; N, 7.77; % Found: C, 86.69; H, 5.04; N, 7.72. MS: m/z 361 [M*].

1-Naphthyl-11-(3-(1-naphthylindolyl))benzo(b)carbazole (2). To a mechanically stirred solution of 1-naphthylindole (0.520 g, 2.2 mmol) and *o*-phthaldialdehyde (0.143 g, 1.1 mmol) in chloroform (3 ml), phosphorus (V) oxychloride (0.097 ml, 1.06 mmol) was added drop-by-drop. The resulting solution was stirred at room temperature for 40 min and then quenched with saturated sodium bicarbonate solution. The crude product was extracted with dichloromethane, filtered and the solvent was evaporated. The product was purified by silica gel column chromatography using the mixture ethylacetate:hexane (1:4) as an eluent. Yield of yellowish powder was 0.372 g, 60%. M_w = 584.23 g/mol. C₆₄H₂₈N₂. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₂) δ 8.24-8.03 (m, 5H), 8.02–7.94 (m, 1H), 7.89–7.79 (m, 3H), 7.79–7.66 (m, 3H), 7.64–7.51 (m, Ar., 2H), 7.04–6.94 (m, Ar., 2H), ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 138.49, 134.67, 132.85, 131.22, 130.37, 129.11, 128.63, 128.10,

127.12, 126.74, 125.99, 125.48, 124.87, 123.87, 122.82, 120.48, 119.59, 110.86, 109.23, 104.95. IR (solid state on ATR, cm⁻¹): 3051 (Ar. C-H), 1566, 1467, 1412 (Ar. C=C), 862, 834 (Alk. C-H). Elemental analysis for C₆₄H₂₈N₂, % Calc.: C, 90.38; H, 4.83; N, 4.79; % Found: C, 90.33; H, 4.88; N, 4.74. MS: m/z 585 [M⁺].

1-Methyl-6-(3-(1-methylindolyl))benzo[b]carbazole (3). To a mechanically stirred solution of 1-methylindole (0.78 ml, 5.96 mmol) and o-phthaldialdehyde (0.4 g, 2.9 mmol) in methanol (10 ml), p-toluenesulfonic acid monohydrate (0.552 g, 2.9 mmol) was added. The product precipitated from the reaction mixture after stirring at room temperature for 15 min. The product was purified by silica gel column chromatography using the mixture of ethylacetate and hexane (1:4) as an eluent. Yield of yellowish-white crystals was 0.804 g, 77%. M.p. 241 'C (DSC). M_w = 360.16 g/mol. C₂₆H₂₀N₂. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8 8.71 (s, Ar., 1H), 8.33 (d, J = 7.6 Hz, Ar., 1H), 8.15 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 8.6 Hz, Ar., 1H), 7.56 (d, J = 8.6 Hz, Ar., 2H), 7.48-7.27 (m, Ar., 7H), 7.12 (dd, J = 14.5, 6.8 Hz, Ar., 1H), 4.04 (s, -CH₂, 3H), 3.34 (s, -CH₂, 3H). 13C NMR (101 MHz, CDCl₂) & 144.62, 140.01, 136.68, 133.95, 130.65, 129.57, 128.08, 127.18, 125.51, 124.78, 123.34, 122.52, 120.62, 119.80, 119.62, 118.89, 111.05, 110.58, 109.33, 108.30, 33.11, 31.49. IR (solid state on ATR, cm⁻¹): 3052 (Ar. C-H), 2923 (Alk. C-H), 1602, 1541, 1476, 1435 (Ar. C=C), 884, 860 (Alk. C-H). Elemental analysis for C₆₂H₃₆N₂. % Calc.: C, 86.64; H, 5.59; N, 7.77; % Found: C, 86.59; H, 5.64; N, 7.72. MS: m/z 361 [M*].

1-Naphthyl-6-(3-(1-naphthylindolyl))benzo[b]carbazole (4). To a mechanically stirred solution of 1-naphthylindole (0.204 g, 0.838 mmol) and e-phthaldialdehyde (0.056 g, 0.419 mmol) in methanol (4 ml), p-toluenesulfonic acid monohydrate (0.0079 g, 0.042 mmol) was added. The product precipitated from the reaction mixture after stirring at room temperature for 24 h. The product was purified by silica gel column chromatography using the mixture of ethylacetate and hexane (1:4) as an eluent. Yield of yellowish-white solid was 0.101 g, 70%. Mw = 584.42 g/mol. C20H17N2. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₂) 8 8.21 (d, J = 8.0 Hz, Ar., 1H), 8.05 (d, J = 8.4 Hz, Ar., 1H), 7.87 (d, J = 8.3 Hz, Ar., 1H), 7.84 (d, J = 8.5 Hz, Ar., 1H), 7.59 (m, Ar., 2H), 7.50-7.27 (m, Ar., 6H), 7.10-7.03 (m, Ar., 1H), 6.99 (d, J = 7.3 Hz, Ar., 1H), 6.77 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.70 (m, Ar., 1H), 6.67 (m, Ar., 1H). 13C NMR (101 MHz, CDCl₃) & 129.54, 128.47, 127.36, 127.08, 124.29, 123.03, 122.03, 120.67, 119.15, 118.67, 110.52, 110.30, IR (solid state on ATR, cm⁻¹); 3051 (Ar, C-H), 1596, 1467, 1439 (Ar. C=C), 881, 800 (Alk. C-H). Elemental analysis for CapHaeNa, % Cale .: C, 86.93; H, 4.96; N, 8.11; % Found: C, 86.98; H, 4.91: N. 8.16. MS: m/z 585 [M*1.

3. Instrumentation

¹H and ¹³C NMR spectra were obtained using a Bruker Avance III (400 MHz). The data are given as chemical shifts (δ) in ppm against trimethylsilane (in parenthesis: multiplicity, integration, coupling constant). IR spectra were recorded using a Vertex 70 Bruker spectrometer. Mass spectra were obtained on a Waters ZQ 2000 mass spectrometer (electronspray ionization). Elemental analyses were per formed with an Exeter Analytical CE-440 Elemental Analyzer. UV spectra of the dilute THF solutions (10⁻⁴ M) and of thin films on quartz plates of the synthesized compounds were recorded with a Perkin Elmer Lambda 35 spectrophotometer. Fluorescence spectra of the dilute tetrahydrofuran solutions (10⁻⁴ M) and thin films on quartz plates, of the synthesized materials were recorded at room temperature and phosphorescence spectra of the dilute tetrahydrofuran solutions (10⁻⁴ M) were recorded at 77 K with luminescencent spectrometer Edinburgh Instruments FLS980 spectrometer (excitation wavelength λ_{ne} 320 nm). Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out using a TA Instruments Q2000 thermosystem. The samples were examined at a heating/cooling rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a TA Instruments Q50. The heating rate was 20 °C/min under nitrogen

Dyes and Pigments 154 (2018) 145-154

R. Kernekieni et al.

atmosphere. The melting points of the compounds were determinated using an Electrothermal MEL-TEMP apparatus.

Ionization potentials (I_p) were estimated by photoelectron emission spectrometry as reported earlier [23]. The samples for the measurements were prepared by casting chloroform solutions of the compounds onto pre-cleaned indium tin oxide (ITO) coated glass substrates.

Cyclic voltammetry measurements were performed using a glassy carbon working electrode (disk with the diameter of 2 mm) in a threeelectrode cell using an Autolab Type potentiostat - galvanostat. The measurements were carried out for the solutions in dry dichloromethane containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate at 25 °C with the scan rate of 50 mV/s and the sample concentration of 10⁻³ M. The potentials were measured against Ag wire as a reference electrode. Platinium wire was used as a counter electrode. The potentials were calibrated with the standard ferrocene/ferrocenium (Pc/Fc⁺) redox system [24].

DFT calculations employing the B3LYP functional were performed with the Spartan'14 program [25]. Neutral, cationic and triplet state geometries of molecules in vacuum were optimized from conformational analysis data using 6-31G (d,p) basis set as a starting point. The HOMO/LUMO orbitals were calculated at the B3LYP/6-31G (d, p) level.

Time-of-flight (TOF) method was used to test charge drift mobility of vacuum deposited layers of the compounds. Diode-like samples were prepared for measuring with ITO bottom and aluminium top electrodes. The thicknesses of layers ranged from 1.3 to 3.5 µm. The sample area was of $2 \times 3 \text{ mm}^2$. The experimental setup included a Nd:YAG laser EKSPLA NL300, a oscilloscope Tektronix TDS 3032C, and a 65178 Keithley electrometer. To calculate charge drift mobility, the formula $\mu = d^2(U \times t_{\mu})^{-1}$ was used, where d is the layer thickness, U is applied voltage to the samples, and t_{μ} is the transit time [26].

Electroluminescent devices were fabricated by means of vacuum deposition of organic semiconductor layers and metal electrodes onto pre-cleaned ITO coated glass substrate under vacuum of 10⁻⁸ mBar. The devices were prepared by step-by-step deposition of different organic layers. The active area of the devices was 6 mm³. Density currentvoltage and luminance-voltage characteristics were measured using a semiconductor parameter analyzer (HP 4145A) in air without passivation immediately after the formation of the device. Brightness measurements were performed using a calibrated photodiode. Electroluminescence spectra were recorded with an Ocean Optics USB2000 spectrometer.

4. Results and discussion

4.1. Synthesis and thermal characteristics

Pathways of the synthesis of the derivatives of benzo[b]carbazole are shown in Scheme 1. Efficient regioselective acid-catalysed reactions of 1-methyl- and 1-naphthylindole with o-phthaldialdehyde were employed [27]. Use of the solution of phosphoryl chloride in chloroform gave rapid reactions and resulted in methyl- or napthyl-substituted 11-(3-indolyl)benzo[b]carbazoles, whereas use of *p*-toluenesulfonic acid in methanol gave slower reactions and gave the isomeric naphthyl- or methyl-substituted 6-(3-indolyl)benzo[b]carbazoles. All the target compounds were purified by column chromatography and characterized by spectroscopic tools and elemental analysis. They were found to be soluble in common organic solvents.

Thermal properties of the derivatives were investigated by thermogravimetric (TG) analysis and differential scanning calorimetry (DSC). The temperatures of the transitions of compounds 1–4 are collected in Table 1.

The derivatives having naphthyl-substituents (2 and 4) exhibited considerably higher thermal stability than their methyl-substituted counterparts (1 and 3). Thus, 5% weight loss temperatures of compounds 1 and 3 were found to be 322 °C and 320 °C while those of 2 and 4 were 413 °C and 409 °C respectively. Higher thermal stability of



Scheme 1. Synthesis of the derivatives of indule and benzo(b)carbazole 1-4

Table 1

	10.010.00	A DESCRIPTION OF	

Compound	1	2	3	4
T ₆ *, *C	90	107	89	116
Ta 2, 10	241	A. 199	172, 196	
TD-996', "C	392	413	320	409

* Glass transition from DSC curves.

^b Melting point observed at the first heating scan of DSC measurement.

* 5% weight loss temperature obtained from TG curves.

4 Not detected.

compounds 2 and 4 can apparently be explained by the stronger intermolecular interaction of the molecules of 2 and 4 due to their higher molecular weight.

Compounds 1 and 3 having lower molecular weight were isolated as crystalline substances. However, DSC studies (Fig. 1.) showed that these compounds can exist in both crystalline and amorphous state. Melting point for compound 1 was observed at 241 °C while compound 3 ehibited polymorphism with the melting points of 171 and 186 °C. Isomers 1 and 3 showed comparable values of glass transition temperatures (T_G) (86 °C and 88 °C respectively). Compounds 2 and 4 were isolated after the synthesis and purification as solid amorphous substances. These isomers also showed the similar glass transition temperatures of 107 °C and 116 °C respectively. Slightly higher T_G of compound 4 can apparently be explained by the steric hindrance preventing rotation of naphthyl- and naphylindolo-substituents around C-N and C-C bonds, respectively.

4.2. Theoretical calculations

To get an insight into the molecular and electronic structures of compounds 1–4, density functional theory (DFT) calculations were performed. The ground-state geometries were optimized using DFT with B3LYP hybrid function at the basis-set level of 6–31 (d, p) method. The optimized geometries as well as highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) for the optimized ground state geometries of the molecules are shown in Fig. 2.

The theoretical ground state geometries of the benzo[b]carbazole derivatives 1–4 show that the substituents and the central benzo[b] carbazole moiety are not situated in one plane. The indole moieties are perpendicularly oriented (84–107') to the benzo[b]carbazole backbone. In the case of compounds 2 and 4, naphthyl-substituents form dihedral angles of 69–123' with respect to the benzo[b]carbazole or indole moieties.

Distribution of electron density in HOMO is very similar for all

R. Kenckieni et al.

Dyes and Pigments 154 (2018) 145-154



Fig. 1. OSC thermograms of the compounds 1 and 3.

studied compounds and is localized mainly on benzo[b]carbazole mointy. The LUMO orbitals of 1 and 3 are localized over benzo[h] carbazole fragment, while those of compounds 2 and 4 are localized on nuphthyl moieties.

4.3. Photophysical properties

To unclose a potential of the synthesized bergo(b)(carbusoles as emitters, UV and PL spectra of dilute tetrahydrofurus (THF) solutions and solid-state layers of compounds 1–4 were investigated (Fig. 3, Table 2). The derivatives (1–4) absorb UV radiation up to the beginning of visible region. Lore-energy absorption hands having a vibronic structure with two well-observed maxims of the solutions of the compounds are all in the similar range (cs. 370–425 nm) showing little influence of the substituents strached to the benzo(b)carbazole moiety on the optical properties. These bands originate from the allowed x–4 transitions of benzo[b]carbaxole moiety being in good agreement with previously reported absorption spectra of benzo[b]carbaxole-based compounds [21]. Under UV excitation at 350 nm, the solutions of 1–4 in THF emitted in blue region with high PLQY (up to 67%) and high colour purity (Fig. 3a, Table 2). Independently of the polarity of solvent, shapes of PI, spectra of the solutions showed vibronic structures displaying good symmetry in comparison to the UV absorption spectra described by the Kennard-Stepanov relation [28]. Stokes shift of the derivatives ranged from 16 to 35 nm. This observation leads to the conclusion that sucitation energy is completely transferred to the donating benzo(b)carbazole moiety and then this moiety emits blue light with high PLQYs The spectra of compounds 1 and 3 having aliphatic methyl-substituents at nitrogen atoms exhibit small blue shifts relative to the spectra of compounds 2 and 4 having aromatic substituents at the same positions. PLQYs of the dilute solutions of compounds 1-4 in THF were found to be dependent on the substitution pattern. PLQY of the solutions of compounds 1 and 2 having substituents at C-6 position of henzo[b]carbazole moiety were found to be considerably higher than those of compounds 3 and 4 containing substituants at C-11 position.

UV absorption spectra of the solid samples of 1-4 showed similar character to those of dilute THF solutions of 1-4 having the same nature of absorption. The additional absorption bands were not induced



Dyre and Pigments 154 (2018) 145-154

R. Kerackieni et al.



Fig. 3. UV and FL spectra of THF solutions (10⁻⁴ M) (a) and solid-state layers (b) of beam[b]carbamie derivatives (1-4).

Table 2

a).

Photophysical characteristics of benaulb learbanule derivatives 1-4

Compound		1	2	3	4
THF solution	$\begin{array}{l} \lambda_{AB}{}^{*},nm\\ \lambda_{B}{}^{*},nm\\ \lambda_{H}{}^{*},nm\\ States shift^{4},nm \end{array}$	394, 419 436, 450* 568 7	399, 406 418, 442* 569 12	289, 405 416, 427* 569 11	390, 412 426, 446* 556 14
	E ₄ °, eV	2.87	2.90	2.87	2.27
	E ₄ °, eV	2.18	2.18	2.18	2.23
	AE ₆₇ °, eV	0.69	0.72	0.69	6.54
	PLQN, %	67	63	40	40
Neat film	λ _{Allo} nm	387, 406	380, 399	378, 398	387, 406
	λ _{He} nm	420, 439	426, 451	433, 449	440, 458
	Stukes shift, nm	16	27	35	34
	E _g ^{ogsh} , nm	2.93	2.99	2,99	2.98

* absorption maxima; * emission maxima; * shoulder, * phosphorescence maxima; * λ_{ee} λ_{star} = singlet energy calcul d from 1240/ λ_{eq} = triplet energy calculated from 1240/ λ_{eq} ergy gap between $E_{\rm G1}$ and $E_{\rm T1};$ $^{\rm h}$ optical band gap cal slated from 1246/3_{cto}p (onset absorption); ¹ photokuninescence quantum yield.

by aggregation of 1-4 molecules. In contrast, the low-energy emission bands (560-630 nm) were observed in PL spectra for compounds 1 and 3, having no naphthyl substituents (Fig. 3b, Table 2). These bands apparently originate from excimers formed due to the intermolecular interactions between planar benzo[b]carbazole units. In the case of molecules 2 and 4, intermolecular interactions between benzo(b)carbazole units became more difficult due to the presence of bulky and rigid naphthyl-substituents. As a result, the low-energy bands were not observed in PL spectra of the films of compounds 2 and 4 (Fig. 3b).

Additionally, PL and phosphorescence (Ph) spectra of the THF solutions of the synthesized benzo(b)carbazoles were recorded at 77 K (Figure S1), PL spectra recorded at low temperature were very similar to those recorded at room temperature showing light-emitting relaxation of the excited states located on benzo[b]carbazole moiety. Ph spectra appearing in 550-700 nm range, most probably also originate from benzo[b]carbazole moiety. Triplet energy levels established from phosphorescence spectra of the dilute solutions of the compounds were found to be approximately twice lower than the corresponding singlet energy levels (Table 3). This observation indicates, that the synthesized benzo(b)carbazoles can be used as blue fluorescent emitters which can probably be excited via triplet-triplet annihilation (TTA) mechanism, when one singlet can be formed by two triplets with twice lower energy than that of the singlet [29,30].

4.4. Electrochemical properties

Electrochemical properties of the compounds were investigated by cyclic voltammetry (CV). The resulting data are summarized in Table 3. Cyclic voltammograms of compounds 1-4 are shown in Fig. 4.

All the studied compounds showed reversible oxidation-reduction

Table 3

Electrochemical and photoelectrical characteristics of the derivatives of heazo(b)carba sole and indole.

Compound		1	2	3	4
Bur, et	5.36	5.26	5.29	5.29	
Encourses, V	0.45	0.55	0.39	0.55	
Doy', eV	5.55	5.65	5.49	5.65	
EA _{CO} ² , eV	2.62	2.67	2.50	2.67	
Edan, eV	2.34	2.28	2.33	2.31	
Theoretical calculations	Report of W	-4.83	-4.87	-4.81	-4.97
	Report of	- 1.07	-1.33	-1.07	-1.28
	18. AV	3.7	3.6	3.74	3.7

* insigation potential estimated by electron photoemission in air method.

^b Onset exidation potential of the sample vs. caset exidation potential of fem

* ionization potencial, $\mathbb{P}_{CV} = \mathbb{E}_{max} \max_{v \in \mathcal{U}_V} + 5.1 \text{ eV}$ [32,33]. * Electron affinity, $\mathbb{E}A_{CV} = \mathbb{P}_{CV} - \mathbb{E}_q^{-10}$.

" Theoretically calculated HOMO level energy.

⁴ Theoretically calculated LUMO level energy.

² Ig = Enous-Europ.

estically calculated triplet energy

processes in the potential range from -2 to 1.2 V. During the multiple scans, no new oxidation peaks were observed (Figure S2). The large cathodic and anodic wave peak separation indicates the chemical reversibility [31]. The onset exidation potential values of compounds 1 and 3 having methyl-substituted nitrogen atoms were found to be lower than those of naphthyl-substituted compounds. The solid-state ionization potential (IP_{CV}) and electron affinity (EA_{CV}) values were estimated from the oxidation onset potentials (E_{an annet st.Ps}) and optical band gaps

The ionization potential values of compounds 1-4 established by CV were found to be in the short range of 5.49-5.64 eV. The IP_{CV} values were found to be slightly lower for methyl-substituted compounds (1 and 3) than the naphthyl-substituted derivatives (2 and 4). The electron affinity values ranged from 2.50 to 2.67 eV. The values are summarized in Table 3. The theoretical HOMO energy values showed the same trend as IP_{CV} values. Slightly shallower HOMO energy levels we estimated for compounds 1 and 3 relative to those of compounds 2 and 4.

4.5. Photoelectrical properties

Ionization potentials of the solid samples of compounds 1-4 were estimated by photoelectron emission method in air. The values of solidstate ionization potential were estimated by an extrapolation of linear parts of electron photoemission spectra, plotted in the square root coordinates (Fig. 5a). The obtained values of ionization potentials are listed in Table 1. They were found to be very close (5.16-5.29). The trend of these values is in good agreement with that estimated by CV. The slight differences between ionization potential values obtained by

A Gradied and



Fig. 4. Cyclic voltammograms of 0.1 M DOM solutions of 1-4.

two methods can be explained by the differences in molecular interactions and molecular arrangements in different media. Taking interaccount strong donating effects of the benzo[b]carbaxole moiety, low ionization potential values of 1–4 could be expected. They are in good agreement with those reported for other benzo[b]carbazole derivatives [34]. We now that, according to ionization potentials benzo[b]carbanoles studied in this work are well-suited for injection of holes from the layers of indium tin exide (ITO) which are commonly-used electrodes in optoelectronics [35,36]. Since not only appropriate energy values but also good chargetransporting properties are required for optoelectronic applications, charge-transporting properties of the layers prepared by thermal vacuum deposition of compounds 1–4 were studied by the TOF technique. The layers of newly synthesized benzo(b)carbazole derivatives were found to be capable of transporting both holes and electrons. Transit times were observed on current transients at different electric fields for both holes and electrons (Fig. 5 b, c and S3). Indolyl-substituted derivatives of benzo[b]carbazole (1 and 3) showed more-balanced hole and



Fig. 5. Photoelectron emission spectra of the vacuum deposited films of compounds 1-4 (a), current transient pulses holes (b) and electrons (c) of 2 compounds at different electric fields and room temperature, and electric field dependencies of charge multilities for the vacuum deposited layers of compounds 1-4 measured by TOF method at more temperature (d).

electron transport as compared to compounds 1 and 4 having bulkier substituents. The best experimental values of hole-mobility of the layers of the derivatives were found to be up to $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ at electric field of 5.7 × 10⁸ V/cm observed for compound 3, while the highest electron mobility reaching $2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{V}$ at electric field of 5.4 × 10³ V/cm was observed for compound 2. Attachment of naphthyl groups to nitrogen atoms of benzo(b)carbazole and indole moieties resulted in the decrease of charge mobility balance in the layers of compounds 2 and 4. This observation can be apparently explained by the different HOMO/LUMO distributions of compounds 2 and 4 in comparison to those of compounds 1 and 3 (Fig. 2). Indeed, HOMO and IUMO are mostly located on the benzofbicarbazole mojety of compounds 1 and 3 providing the equal HOMO/HOMO and LUMO/LUMO overlapping between neighbouring molecules in the solid state and leading to the balanced charge-transport properties of both holes and electrons. In contrast, for compounds 2 and 4, LUMO is shifted to the naphthyl-moieties, while HOMO is located on the benzo(b)carbazole moiety thus affecting the HOMO/HOMO and LUMO/LUMO overlapping. Differences in the charge-transporting properties of the studied compounds can apparently be explained by the different spatial orientation that is influenced by the substituents as well as the degree of ordering of the molecules in the solid layers [37].

We note that the values of the hole mobility of the synthesized benzo[b]carbazole compounds are higher than those of the previously reported dibenzoindolocarbazole-based derivatives which were used in OFET devices [38]. Therefore, the compounds are promising candidates as functional materials for OLED since balanced transport of both charges is essentially desirable for broad charge recombination zones in the active layers of OLEDs [39].

4.6. Non-doped blue electroluminescent devices

Good charge transport properties and appropriate energy values as well as thermal and chemical stability, effective emission of the new materials make them good candidates for OLEDs. In order to initially evaluate the EL performance of the studied methyl- and naphthyl-substituted indolylbenzo(b)carbazole derivatives 1-4 as blue emitters, non-doped devices were fabricated of the structures ITO/MoOg(1 nm)/ 2. 3. 4 or m-MTDATA (60 nm)/TSP01(8 nm)/TPBi(75 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (Table 4, Fig. 6a). According to the light-emitting layers of 1, 2, 3, 4 or m-MTDATA, the fabricated devices were marked as device I, II, III, IV, and V, respectively. Device V was fabricated as a reference device taking into account emission of m-MTDATA in blue region, its similar HOMO energy level to those of the studied compounds and high-hole mobility (Fig. 6a). ITO and LiF/Al played roles of anode and cathode respectively. Vacuum-deposited film of MoO3 was utilized as the hole-injection layer. We note that hole-transporting layers were not used since the HOMO and hole mobility values of the used emitters were well-suitable for hole injection and hole transport including m-MTDATA-based light-emitting layer [40]. To achieve good electron

Table 4

Characteristics of electroluminescent devices

injection and electron transport to the light-emitting layers [41,42], TSPO1 and TPBi layers were used considering LUMO values 1, 2, 3, 4 and m-MTDATA. In addition to electron injection and electron transport roles of TSPO1 in the devices was blocking of holes at the interface of light-emitting layer and TSPO1. It was achieved due to high HOMO level of TSPO1 (6.79 eV, Fig. 6a). We note that, in contrast to TPBi [43,44], TSPO1 is not exciplex-forming material. It forbids formation of exciplexes at the interface of the light-emitting layer and electrontransporting layer. Thus, the layer of TSPO1 also played a role of exciplex restriction.

The fabricated devices I-V were characterized by blue emission with very similar EL spectra to PL spectra of the solid samples of the emitters (Figs. 6b and 4). The shapes of EL spectra were practically the same under different applied external voltages (Figure 54). Low-energy shoulders observed in EL spectra of devices I and V, affected the blue colour purity of EL. It is known that m-MTDATA emitter is characterized by excimer emission in the solid-state due to its planar structure [45]. Excimers are formed due to resonance interactions of a molecular exciton with the neighbouring non-excited molecules [46]. The lowenergy shoulders observed in EL spectrum of 1-based device are apparently also due to excimer formation. To be sure that the low-energy shoulders observed in EL spectrum of 1-based device is not due to the exciplex formations at the interface of light-emitting layer and electrontransporting layer, PL spectra of the solid mixtures of the emitter 1 and either TSPO1 or TPBi were recorded (Figure 55). The shapes of PL spectra were found to be very similar to those of the emitter and exciplex formation was not observed.

Turn-on voltages of devices I-V were observed in the range from 3.9 to 6.3 V; while, maximum brightness and maximum external quantum efficiencies (EQE) did not exceed 1380 cd/m² and 0.56%, respectively (Fig. 6c,d, Table 4). Except for the device I, higher output performances of fabricated devices were found in comparison to those of the reference device V. In contrast to m-MTDATA emitter used in device V, compounds 2, 3, and 4 are characterized by ambipolar and well-balanced hole and electron mobilities as well as by the absence of excimer emission that apparently determined the better output performances of devices II, III, and IV.

In order to optimize the EL performance of naphthyl-substituted indolylbenzo[b]carbazole derivatives, non-doped devices A and B were designed taking compounds 2 and 4 as emitters on the basis of the results described above. Structure and characteristics of devices A and B are presented in Fig. 7a and Table 4. In these well-optimized devices, Cal was used for the preparation of the hole injecting and transporting layer. 2-(4-Biphenyly1)-5-(t-buty1pheny1)1,3,4-oxadiazole (PDB) and BPhen were used for the fabrication of electron transporting layers in devices A and B, respectively. Cs₂CO₃ was used fo electron injecting material, and Al layer was used as cathode. The thicknesses of these layers were minimized to get lower turn-on voltages and it as well resulted in higher output performances of devices A and B compared those of devices I-V (Table 4).

	V _{ate} V	92 ⁻⁰⁰ , C4/A	$\eta_0^{\rm max},{\rm im}/W$	Max. brightness, Gd/m ²	CIE at 10 V, (x, y)	EQE ^{man} , %
Devices	ITO/MaO_()	nm)/1, 2, 3, 4 or m-M	IDATA (60 nm)/TSP01(8	nm)/TPBi(75 nm)/LiP(0.5 nm)/Al	. La	
E 1	4.6	0.06	0.025	490	0.19, 0.24	0.03
II: 2	6.3	0.46	0.15	920	0.18, 0.14	0.34
III: 3	6.3	0.57	0.23	1170	0.19, 0.11	0.56
IV: 4	2.9	0.73	0.44	1390	0.18, 0.14	0.54
V: m-MTDATA	4.9	0.35	0.14	145	0.17, 0.16	0.35
Devices	TDO/Call(8 a	m)/A or B/Cs/CO ₂ (2 m	n)/Al(90 nm)			
A: (2(50 nm)/908(20 nm))	4.4	9.8	3.2	17700	0.21, 0.16	3.4
Bt (4(50 nm))/	3.6	5.7	3.6	14946	0.23, 0.20	2.0
RPhone (20 parts)						

Vm - nam-on voltage; n - maximum current efficiency; n - maximum power efficiency; CE - chromaticity coordinates; EQE-external quantum efficiency.

Dyn: and Pigments 354 (2018) 145-154



Fig. 6. Energy level diagrams (a), EL spectra (b) current density/hrightness vorues voltage plots (c) and current/external quantum efficiencies versus current density plots (d) for devices 1-V.

EL spectra of devices A and B based on compounds 2 and 4 were very similar to EL spectra of the devices E and IV (Figure 56). One welldefined narrow peak and a long-wavelength tail characterized EL spectra of the devices based on compounds 2 and 4. This tail in EL spectra of the devices A and B, with thinner device structures, which is absent in EL spectra of the devices II and IV with the thickor device structures, can be apparently attributed to electromer formation under high electric fields in OLEDs with thin device structures [47]. The differences in shapes of EL spectra result in slight differences in colour coordinates of the optimized devices A and B in comparison to those of devices II and IV (Table 4). PBD ranges between 2×10^{-9} and 4×10^{-9} cm²/V [49]. Fig. 7a and b shows characteristics of the single-layer OLEDs. The devices show relatively low turn-on voltage values and exhibit high brightness reaching 17700 Gd/m². The external quantum efficiency reaches 3.4%. The higher brightness and EQE of device A can be assigned to the low energy barriers between the chosen functional layers (Fig. 7a), more halanced hole and electron ratio in the light-emitting layers and higher solid-state PLQY of 2. The overall characteristics of the non-doped blue GLEDs are comparable to those of the similar blue GLEDs reported earlier [30–53].

Different materials for electron tramport layers were chosen due to different electron mobility values of compounds 2 and 4. Electron mobility of BPhen is of the order of 10⁻⁶ cm²/Vs [48] whereas that of

5. Conclusions

Four derivatives of indole and benzo[b]carbazole were synthesized



Fig. 7. Electrolisminescence spectra; survest density and luminator serous wittage plots for devices A (a) and B (b).

& Reaching et al.

by regioselective acid-catalysed reactions of 1-methyl- and 1-naphthyindole with o-phthaldialdehyde with the yields of 44-77% and fully characterized. They form molecular glasses with glass transition temperatures ranging from 86 to 116 °C. Naphthyl substituted derivatives of indolylbenze(b)carbazole show high thermal stabilities with 5% weight loss temperatures of 409 and 413 °C, while their methyl-substituted counterparts exhibit by ca. 90 °C lower 5% weight loss temperatures. Photoluminescence quantum yields of dilute solutions of the compounds range from 39 to 67%. Their ionization potential values estimated by cyclic voltamenetry are in the range of 5.49-5.65 eV, while the values obtained using photoelectron emission in air method are in the range of 5.16-5.28 eV. Hole and electron drift mobilities of the layers of the indolylbenzo[h]carbazole derivatives exceed 10⁻³ cm²/ (Vs) at high electric fields, at room temperature. Non-doped organic light emitting diodes based on naphthylindole and benzo(b)carbazole derivatives emit deep-blue light with CIE of (0.21, 0.16), and it exhibits maximum external quantum efficiency of 3.4%.

Acknowledgment

This research was funded by the European Social Fund according to the activity 'Improvement of researchers' qualification by implementing world-class R&D projects' of Measure No. 09.3.34MT-K-712.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at http://dx. doi.org/10.1016/j.slyepig.2018.02.049.

References

- [1] Hickney A. Electronice pulyment light the way: Simro 2002 421:000-1.
- [2] Yu B, Li V, Tang J. Becom advances in flexible organic light-starting diades. J Many Chem C 2016;49(1):6–41.
- [2] Evelds ARG, Doggles JR, Groeye H, Hans PE, Dorwich TA, Jonnes M, Grante H, Balli FL. Swentigszing morphology and multility of the stris (2-photopyrolpUs/datase)(1). Eline for Olivin. Adv Funct Many 2011;21:2225–30.
- [4] Wang Qi, San Di, Anis Di, Eurisson pusherus induced appregistion of wide-bandpap many-lab and in implication on the electrodraminescence unbillity of phospharescence arganic light-emitting devices. Adv Farch Bioter 2014;24:2078–65.
- [5] Yang XL, Yu XE, Zhuo GJ, Roomi advances of the entropy for high performance deep-blac organic light-emitting diodes. J Manur Chem C 2015;7:913–20.
- [44] Lee DL, Hienny SH, Jeon BK, Lee CW, Lee JF. Instantaneouslassis and heraudian neurodynasis as describes inproved quantum officiency to blue thermally activated delayed fluoreneous devices. Chem. Commun. 2015;11:1105–14.
- [7] Zhang Y, Lai S-L, Tong Q-X, Lo M-F, Ng T-W, Chait M-Y, et al. Sigh efficiency membraned array-that sequence light neurology devices based on instances support play mine devications. Cham Manue 2012;25:61–76.
- [8] Yuani Y, Chen J-X, Lu F, Tong Q-X, Yung Q-D, Mo H-W, et al. Egodar phenomthratanticized derivatives contracting bully polyasements hydrocecham for somduped blue alerreduminescope designs with high efficiency and lose efficiency rule off. Chem Many 201 8:23:9462–95.
- [9] Boote A, Talifarma S-3, Persa Bolicar C, Acanobacher P. Epergy harrier, chargecurrier futures, and performance improvement to organic light-emitting disclos. Appl Phys. Lett 2010;56:243–113.
- [10] Changarda Ch-Ri, Bason Ali, van Vooren W., Brassens HL, Bole ML. Palladisanrandysed mini-coupling as a key roop in the spothesis of probl-bemanides, becaptanises and --adimamides, Texatodowa 2017731127-47.
- [11] Chang Ke-Di, Chen G.-Y. Wang Li-Ya, Huang Y.-Y. Yah M-Y. Wang W. Ayathesis of 5-axylamine-1-arylppranoles from 5-antacopyranoles with arythalides via Cul-catelyzed Ultram coupling reaction. Templedical 2012;5:6555–6.
- [12] Ghan W, Hohan Li MW, Wang L. Highly efficient copper-pollularan-catalyzed moders Ullinan reaction/orplation of analys via G-H activation synthesis of Seninformyl and indulyl axies from 3-(gen-dimension/typhenoid/anilinec) with model. Terrobolics 2011;67:59113-9.
- [E3] Tang C, Yao XJ, Weo Lee S, Ao TK, Hyun Kim E. Hybrid fiteable antispolar than-film manintum based on pentacene and 2x42 capable of low-voltage operation. Chin J Hyp 2016;54:471-6.
- [14] Isainini K, Cherpak V, Szakhira P, Horra Z, Minney KF, Raryshaikov UV, et al. A Highly Laminous Sky-Base Grganic Light flocktog Diodes based on the his [1,2] (5,6)[Indoloanthoneous limitation Lapor. J Phys Chem. C 2016;120:6206–17.
- [15] Gaussyn P., Ivanick K., Windeld H, Wildby RJ, McMahammad A, Minosev B, et al. Nino-sing angular Tased Viscorhandonethronous displaying a solid stars based viscinum emission estable for OLDI application. Mater Chem C 2010;64:5796–805. [16] Jammas M. New 6(3-1adoly)(branc)[Lanbuston. Van Chem Displaying 2001;12:1-9.
- [16] Sammon M. New 6-(3-Indoly(theins)Rjuarfumoies. Maj Form Indones 2001;12:1-6. (17) Kinethite K, Kologiadhi T, Aoch G, Fursichi N, Ite T, Kayeala H, et al. 9-Salesinmed.

Dyec and Pigeness 154 (2018) 145-154

6.6 Dimethyl-11-sau-6,11-dikydro-Silberandjörarhanden at highly selection and

- porori amplietic lymphone kinasi inhibitori. J Med Chem 2011 5-95286-98. [18] Zun J-G, Wang Si, Li L, Ya X, Yanga K-F, Xu L W. Fe-condyned systemidizion of
- indoles and a -phthalaldedpits for the spathesis of benno(b) mathamiles with TMBC5 as and employeed propagation. Blife Aulo 2013;9: 93092.
 Sich Mich, Park S-R, Cho YS, Blifa DB, Rang P-G, Alm DA, Kim HS, Kim C-B. Synthesis of soluble host manufails for highly efficient red phospharement argonic
- Synthesis of solidits host materials for highly efficient red phosphorement argues light-exciting diodes. ArX Appl Inform Interfaces 218 (dc:18/267-46).
 [20] Kim SM, Yua JH, Kim SK, Lee JF, A theigh strategy of biologic best transmission for
- more than 30 times estimated lifetime in phospharement organic light-emitting diades using behaviorarbanic and quinamilus. J Maser Chem C 2017;5:9073-9.
- [20] Xing Y, Hu B, Yao Q, Lu P, Wang T. Tamben symbosis of henceld-justimation and their phanolaminescent properties. Chem Ku J 2013;18:12798–93. IO21 Classification Sciences 5: A Variantia St. Bedly No. Conner constraint In-1921 (Classification).
- [22] Constitution I, Martin S M, Gargerin M, Kenry M, Dopper-Stappert P. Arylation of antisencandes in poly(othylene glycol) or recyclable solvere medium Synthesis 2006;5:309–43.
- [20] Mipamoro K, Yamaguahi Y, Yotoyama M. Isamanon penential of organic pigment film by atmospheric pharasilectron emission analysis: Devalutheshie Gablari-Mi (Electrophonography) 1009/20.155–70.
- [28] Genner G, Kau J. Recommendation on reporting electrolic potentials in neuagonax subsects. Page Appl Chem 2004;50:461-4.
- [25] SFARTAN'14 for windows vertian 1.1.2. 1940 Von Kamma Arenae, Inter 170, Inten, CA 92612 Woodcastier, Inc. 2013.[26] Tor SC, Cheung CH, So SF, Dryann chemistry. Interclub, generating, devices and
- [26] Toi SC, Cheung CA, So SL. Digions chertransis. Minorials, parametry, downers and applications related by Iranky In: Charper 3, Charge transport and Injection in annephane organic semicanductors. New York: Yaplar & Prancis Group; 2010. p. 791. 5.
- [27] Hack 16C, Gray DC, Scenson M. Muchanian-controlled region/institut spitchesis of ladelyl herce(b)certaining. Tetrahedran Lett 1000;00:653–6.
- [28] Valent B. Multeralar theoremeters principles and applications. Period Republic of Generaty: Wiley-VSI Vechag Cablil Welabelay, 2011. p. 64460.
- [24] Singh-Eastdur TN, Camelines FN. Photon approximation based on smallered miphotorights modulitation. *Convert Phase Network*, 914 (2001) 71
- [306] Brakhma WA, Marnahakin T, Variyatak D, Ivanshik K, Traryk P, Srakhina D, Gosandevikina 201, Mardinana SD: A deep Man high efficiency WA actor using para-and memconjugated symme-tripbeny Benarese and carbizate desiratives as entrine and base. J Phys. Comm. Lett. 2017;26:6109–206.
- [38] Lidensberg E, Kommenscher L Antisotropisistenen at mashie, redor active 3goals: revealible studie electron transfer and reductive disordation. Chem Commun. 2016;221(10)44-7.
- [20] Cantasa CM, Li W, Kallor AE, Backdale D, Bazan GC. Electrochemical conducts sizes for determining absolute Instition arbitral mangy levels of conjugated polyneses. *In: unlar cell applications. Adv. Hanr.* 2011;22:2207–71.
- [20] Rybaliewicz E, Gascrys P, Tolorizzis D, Emmanooli E, Kennon S, Zagonika M, Poun A. Hortzoak properties of noniconducting aughdralous balando derivatives—ofmyloide photodistrum sportzinenpy vorum olicitude during the Lin-200 (1981) 13–3.
- [34] Lovick M7, Casen SC, Grace E, Lambert C, Turner ML, Proceer DJ. Phase tag-aniated spirithesis of benav(b)carbaside end-capped objectiopdenes. Org Lett 2012;14:22. [35] Simula E, Tenthevisiene A, Regha R, Pertulyte L, Isaniak K, Volyntak D, et al.
- [36] Minuto G, Tondarovskovi A, Beglini K, Pernayte L, Startan K, Volynan D, Of an OLEE hunord on the eminimum of mitrifuor and hulk resultinent formed by spanasubstituted cartinumle daritystice. Dyes Pigmonts 2017;1:20:705–807.
- [36] Cherjah Y, Gasmann A, Stabhira P, Volynish D, Grandevicius JV, et al. Threeterential light-endring derice with adjustable emission color. Org Electrois 201 (4):31106-400.
- [27] Yokoyama D, Smeguchi T, Bakaguchi A, Sanaki M, Adachi Ch. Ovinstanion control of linear-shaped molecules in vacuum-deposited orginic anarphone films and its effect on Carrier molelikies. Adv Funct Mater 2010;27:286–91.
- [38] Lovich MT, Guaie J, Dai B-F, Kosch M, Maryn G, Landsert C, et al. 20(1) Hedianed costrain approach to differentiated (3,3-6) contrastor: specificity and evaluation. Org Lott 2019;36:2292-6.
- [28] Tuai YM, NJ, JS, Wu PL, Yoh MCP, Chong TJ, Tuai LJ, et al. Higolar transport mateclait for electrolynoisescence applications. Org Electron 2016;30:260–74. [40] Shirona T, Eusenham Y, Jualla H, Waldamoto T, Nakada H, Yonencoto Y, Electroni S.
- [46] Shirona Y, Kamuhara Y, Isada H, Walamoto T, Makada H, Yusomoto Y, Elecana S Imat E. Multilayered organic electrolationecol farvice using a servel starburst endemin, 4,47 4754/Enerthylphenylp
- [40] Gao Z, Leo CJ, Bolla L, Lee YE, Chen & M, Lich T-Y, SKi J, Tang CN. Bright-Hauelectrolaminesense from a sliph-talantastic ner-tylescylenet/sliphest Derivative Appl Phys. Lett 1999;74(4):865-7.
- [42] Joon SO, Jang SE, Son HG, Lee JY, External quantum efficiency above 20% in deep blue phasylasseners organic light emitting diades. Adv Rater 2011;23:1436–41.
- blas plasphaveover organic 3gfr emitting diades. Adv Maner 2011;23:14:36–41. [40] Chen S, Wu Z, Zhao Y, Li C, Hoo J, Lin S. Efficient organic light-emitting double flum mcQden emission hermonic 4,90,400-tria[3-stellp]pheng/Emirel 2 an plang-basise and 9-20 adv1 (CAUC homoscore);23:e1(3 pheng/110 homoscilation). Org Electron 2005(s):111–7.
- [44] Dokarys T, Skrokariteve J, Essarias J, Volyaish D, Bearthoneyi G, Cherpale V, Staktura P, Iroianik E, Beldtynskyy L, Barytheilkov G, Hinaer B, Granderskins JV, Synthesis and characterization of a carbanile based hipplac enzylese-forming morpound for efficient and solar-transfer OLEDs. W J Chem 2017;43:559–68.
- [46] Graves D, Jastas V, Dias FB, Mosilinan A. Phonobysical terretripation of the thermality arthousd delayed onjoinan form filter of to-MTDATA. PhD saciples. Adv Funct Mater. 2014;23:423-51.
- [66] Kalenowski J. Exclusion and exciptence in organic electrolandamienton. Mat. Sci.-Poland 2009(27:735-56.
- [47] Auginei B, Chaycon M, Iranink K, Kostle H, Cherpak V, Etildein P, et al. A single
11. Grybauskaite-Kaminskiene, G., Ivaniuk, K., Bagdziunas, G., Turyk, P., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Volyniuk, D., Cherpak, V., Minaev, B., Hotra, Z., Ågren, H., & Grazulevicius, J. V. (2018). Contribution of TADF and exciplex emission for efficient "warm-white" OLEDs. Journal of Materials Chemistry C, 6(6), 1543–1550. <u>https://doi.org/10.1039/C7TC05392D</u> (Scopus, Q1). (результати представлені в розділі 4)

Concil. Sci (gerbeben

View Article Online View Journel

Journal of Materials Chemistry C

Accepted Manuscript

This article can be cited before page numbers have been issued, to do this please use: G. Grybauskaite, K. Ivaniuk, G. Bagdziunas, P. Turyk, P. Y. Stakhira, G. Baryshnikov, D. Y. Volyniuk, V. V. Cherpak, B. Minaev, Z. Hotra, H. Ágren and J. V. Grazulevicius, J. Mater. Chem. C, 2018, DOI: 10.1039/C7TC05392D



This is an Accepted Manuscript, which has been through the Royal Society of Chemistry peer review process and has been accepted for publication.

Accepted Manuscripts are published online shortly after acceptance, before technical editing, formatting and proof reading. Using this free service, authors can make their results available to the community, in citable form, before we publish the edited article. We will replace this Accepted Manuscript with the edited and formatted Advance Article as soon as it is available.

You can find more information about Accepted Manuscripts in the author guidelines

Please note that technical editing may introduce minor changes to the text and/or graphics, which may after content. The journal's standard Terms & Conditions and the ethical guidelines, outlined in our author and reviewer resource centre still apply. In no event shall the Royal Society of Chemistry be held responsible for any errors or ornspins in this Accepted Manuscript or any consequences arising from the use of any information it contains.



rsc.li/materials-c



Journal of Materials Chemistry C

ARTICLE

Contribution of TADF and Exciplex Emission for Efficient "Warm-White" OLEDs

Received 00th January 20xi, Accepted 00th January 20xi

DOS 10.1079/v0v000001

www.ris.org/

Gintare Grybauskaite-Kaminskiene,* Khrystyna Ivaniuk,* Gintautas Bagdziunas,* Pavlo Turyk,* Pavlo Stakhira,* Gleb Baryshnikov,** Dmytro Volyniuk,* Vladysłav Cherpak,* Boris Minaev,** Zenon Hotra,** Hans Ägren,* Juozas Vidas Grazulevicius**

Bicarbacole demastive 4,4'-{84,9'14,3'1-bicarbacole]-4,9'-dig(bic[3-(triffuorcenethy[benomittile], denoted as pCNBCroCFs was synthesized and tested for white OLED applications. pCNBCroCFs demonstrated extremely small value of the singlettriplet energy gap that caused intensive thermally-activated delayed fluorescence (TADF). In addition, this compound is able to form exciples-type excited states at the interface with star-shaped 4,4',4''-tris[phemyliptoly[temino]triphemylamine (m-MITDATA). Combining TADF emission of pCNBCroCFs, with the exciples emission from the pCNBCroCFs/m-MITDATA interface we fabricated a number of highly efficient "warm-white" DLEDs electroluminescence of which were close to candle emission. The best device demonstrated very high brightness of 40900 Cd/m² (at 15 V), carrent efficiency of S2.8 Cd/A and power efficiency of 19.3 Im/W, while the external quantum efficiency reached 18.8 %. The hibricated devices demonstrated high emission characteristics even for the standard test at 1000 Cd/m² (current efficiency of 46.2 Cd/A, power efficiency of 10.6 im/W, EQE of 17.0 %).

with the constriction of the AE₁₇ gap.¹⁸

inter-system crossing (RISC) and the radiative decay by \$1,->50

transition. As a general trend, the RISC probability increases

A good way to achieve small AE_C gap values is to manipulate

the space separation of HOMO and LUMD wave-functions by

breaking up n-conjugation between donor (D) and acceptor (A)

moleties in organic molecular materials, for example by a

mutual rotation of D and A fragments along a o-bond.18

However, an orthogonal orientation between D and A

fragments inhibits the radiative decay upon 52-950 transition

that causes low TADF intensity. A compromise solution for this

problem could be the partial mutual rotation of D and A

moleties stabilized by the intramolecular interactions that

provides non-zero electron density in the common molecular

fragments.^{14,15} Such HOMO-LUMO configurations make it

possible to characterize the 51-950 transition by an intensity

that is sufficiently high for utilization in TADF-based OLEDs.

Although the number of TADF materials grows significantly

Recently, a new family of bicarbacole-based TADF materials was synthesized through a simple one-step catalyst-free C-N coupling reaction, by using 9H,9'H-3,3'-bicarbacole and alkyl

substituted fluorocyanobenzene as starting reagents.14 These

compounds were used as host materials for another type of

TADF green dopant 2,3,5,6-tetra(9H-carbacol-9-yl)-4-cyano-

pyridine (4CzCNPy). All the devices described in ref.²⁰ eshibit

only green electroluminescence (EL) of 4CzCNPy, while no

emission from the host bicarbazole-based materials was

observed. In the present work we take this idea a step further

every year, it still remains limited comparing with "wide-gap"

Introduction

Fabrication of highly luminous warm-white light-emitting multilayered devices on thin flat substrates opens up promising lighting sources for residential space and display applications.²⁸ During recent years a considerable and sustainable improvement has been witnessed for lighting characteristics of organic light-emitting devices (OLEDs), primarily reflecting the progress in design and synthesis of organic materials exhibiting thermally-activated delayed fluorescence (TADF).6-13 TADF is usually observed for molecules that are characterized by quasi-degenerate first singlet (5) and first triplet (Ti) excited states, i.e. with singlet-triplet gaps (AE_{in)} being at the kT scale, making it possible to activate the spin-forbidden T1-951 transition by thermal influence. TADFbased OLEDs usually demonstrate high internal quantum efficiency (IQE) by converting nearly 100% of the injected carriers into photons. The design and synthesis of highly efficient TADF materials is, however, rather difficult task because of the very sensitive balance between T:-95: reverse

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xx

J. Nome., 2013, 00, 1-3 | 1

10.0

fluorophores and phosphors.

⁴ Department of Polysiev Chemistry and Technology, Baunai Liniversity of Technology, Rodview Phenoix 28, 17-55258, Rouves, Uthanis, "Tenal"-

Access Grazowywania (Mitta D * pro Pałytechnik Rational Ancessaly, 1. Kandera 12, 78013 (uni, Ukrone.

² Division of Theoretical Chemistry and Builey, School of Bratechnology, KTV Rayal Institute of Technology, 2007J Institution, Surview.

⁴ Bahdun Pheneinybity Bablandi Crimeroliy, Jihrychenio RJ, 18012 Cherkacce, Okrane.

² School of Materian Science and Engineering, theory a Hotbate of Technology, Atlanta, Georgia MH12, United States.

¹ Revealer Monetally of Dishnakey, 16: Polic 2, Revealer 25-958, Poland

ARTICLE

by using the material not only as host matrix but also involving it in the emission process. We thereby take into account the fact that carbazole derivatives are able to form exciplexes at preanic-preanic interfaces with star-shaped molecules.⁵ a feature which, as we show here, can be used for broadening of EL spectra of OLEDs.

In the present work we studied behaviour in OLED of bicarbagole-based TADE material 4.4'-(9H.9'H-(3.3'bicarbapole]-9.9'-div[]bis[3-(trifluoromethy[]benzonitrile]

(Scheme 51), named as pCNBCzpCFs, the synthesis of which was reported recently¹⁸. In contrast to the previous work, we here propose to use pCNBCroCF₃ as both the emissive and exciplex-forming material for the fabrication of white OLED (WOLED). Combining TADF emission of pCNBCroCF₃ with the exciplex emission from the organic-organic interface between pCNBCzpCF₁ and the layers of star-shaped 4"-tris[phenyl[mtolyl)amino)triphenylamine (m-MTDATA) we fabricated highlyefficient WOLEDs with a warm-white emission.

Computational details

Downloaded by National University of Katols imag on 1501(2018/0542-06

Published on 15 January 2018.

A theoretical interpretation of the electronic spectra of pCNBCzpCFs was performed by the time dependent (TD)²² density functional theory (DFT) method using the common three-parameterized exchange-correlation BOLYP functional^{28,39} with 1 has 6-31G(d)²⁰ basis set in the vacuum approximation and also within the polarizable continuum model (PCM)³¹ for accounting the effect of an embedding tetrahydrofuran (THF). In both cases we have used the equilibrium geometries of pCNBC10CF1 optimized in vacuum approximation and in THF, respectively, by the same B3LYP/6-31G(d) method. All the calculations were carried out using the Gaussian 09 program package.

Experimental methods

The synthesis of 4.4'-(9H,9'H-(3.3'-bicarbazole)-9.9'-div()bis(3-(trifluoromethyl)benzonitrile) (pCNBCzoCFs)²⁶ is described in 51.

Photoluminescence (PL) and UV spectra of thin films prepared by the vacuum deposition technique were recorded with the Edinburgh Instruments FLS980 and PerkinElmer Lambda 25 spectrometers, respectively. To separate the phosphorescence spectra of the film of pCNBCzoCF₂, the emission spectrum was recorded at 77 K with the delay time exceeding 50 ms.²²⁻²⁴ Edinburgh Instruments FLS980 spectrometer and PicoQuant LDH-D-C-375 laser (wavelength 374 nm) as the excitation source were used for recording PL decay curves and PL intensity dependencies on laser flux of samples at room temperature. Characterization of photophysical properties of the samples at different temperatures in inert atmosphere (N₂) was performed using a variable temperature liquid nitrogen cryostat (Optistat DN2).

Three types of OLEDs were fabricated by means of vacuum deposition of organic semiconductor layers and metal

2 | J. Nome., 2012, 00, 1-3

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xs

Please do not adjust margins

Figure 1. The chapters of TCTA, e-MTDATA, eCNRCaeCA, and BCP.

The density-voltage and luminance-voltage dependences were recorded using a semiconductor parameter analyser HP 4145A. Measurement of brightness was obtained using a calibrated photodiode.³⁰ Electroluminescence (EL) spectra were recorded with an Ocean Optics USB2000 spectrometer. ionization potential (IP) for the pCNBCzoCFs film was measured in air by the electron photoemission method as reported earlier.31 The samples were fabricated by means of vacuum deposition at 10⁻⁶ Torr onto fluorine doped tin oxide coated glass substrates. The experimental setup consisted of a deep-UV deuterium light source ASBN-D130-CM, a CM110 1/8m monochromator, a 65178 Keithley electrometer. Chargetransporting properties of the compound were investigated by time-of-flight (ToF) technique with setup similar to the previously described one.32

Results and discussion

Spectroscopic characterization of pCNBCzoCF1

Page 2 of 9

Journal Name

electrodes onto a precleaned ITO-coated glass substrate under vacuum of 10thTorr: DOI: 10.1039/C7TC05392D

- A) ITO/Cul/TCTA/pCNBCzoCFs/BCP/Ca:Al
- ITO/Cul/m-MTDATA/pCNBCzoCF2/BCP/Ca:Al 88.
- **C**1. ITO/Cul/TCTA/pCNBCzoCF₈/m-MTDATA/
 - pCNBCzoCF₃/BCP/Ca:Al

The devices were fabricated by stepwise deposition of the different organic layers. The chemical structures of organic compounds used for the fabrication of devices A-C are presented in Figure 1. Cul was used as a hole-injection layer.25 Tris(4-carbaroyl-9-ylphenyl)amine (TCTA) and 4,4',4"tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA)28-28 were used for the preparation of hole-transporting layers. pCNBCroCF₁ was used as a fluorescent (TADF) material, while 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)²⁸ was used for the preparation of electron-transporting layer which alleviates the stepwise electron transfer from the Ca:Al cathode to the emissive layer.



Doverback dby National University of Kardwinng on 15/01/2018 05/42/06

Published on 15 January 2018.

Journal Name

The experimental absorption spectrum of the solution of pCNBCzoCF1 in THF recorded at ambient conditions is presented in Figure 2 (orange line). For the comparison, the theoretical spectrum simulated by the TD DFT method accounting for the PCM model is shown in Figure 2 (blue line). The first singlet electronic transition in the spectrum of pCNBCrpCF, is reflected at 447.6 nm (Table 1) but appears only weakly in the experimental and theoretically simulated spectra. Accounting the fact that pCNBCzoCF₃ is a o-bond coupleddimer of 4-(9H-carbarol-9-yl)-3-(trifluoromethyl)benzonitrile the first singlet and triplet excited states are almost doubly degenerated. Due to the absence of strict symmetry constraints the S₂ and S₂ states are split by 0.2 nm in our calculations and the T₁ and T₂ states are split by 0.3 nm (Table 1). As it can be seen from Figure 3 both 51 and 52 states of pCNBCzoCFs are of charge transfer (CT) type and these transitions correspond to electron density moving from 3-(trifluoromethyl)benzonitrile moleties to carbazole units. It is a general rule that CT transitions are characterized by a very weak intensity and also are sensitive to the influence of a solvent.33 Indeed, the energy of S1 and S2 states increase significantly in THF environment (2.77 eV) comparing with the vacuum approximation (2.64 eV).







Figure 3. MOs levels diagram for pCNRCauCF, (talk numbers are the MOs energies in eV).

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xx

Due to weak intensity of the So-95s transition. the photoluminescence quantum yield of pCNBCzoCF, was measured as 19.3 and 20 % for the THF solution and solid film state, respectively, indicating the dominant role of nonradiative quenching processes in the deactivation of the first excited singlet state.

The lone-wavelength shoulder in the absorption spectrum of pCNBCroCFs solution (310-370 nm) can be assigned to the manifold of weak singlet-singlet electronic transitions 50-9 St-st. Among them the electronic transitions into St and Sta states are the most intense (Table 1). The high-intensity absorption band at ca. 290 nm corresponds to two electronic transitions Sp-9515 and Sp-9520 from the frontier occupied MOs into the high-lying unoccupied orbitals.

Table 1. Assessment of absorption spectrum of aCNICaeCI, together with estimation of 5, and T, exercises.

State	$\lambda_{\rm there}^{\rm dec}$	$\lambda_{\rm exp.s}^{\rm abs}$	R _{ead} /R _{elated}	1	Assignment
	0.00	100			
т.	449.4	-	2.64°/2.586' /2.757' /2.447'	•	HOMO → LUMO (78%)
Te -	449.1	-	-	0	HOMO -> UUMO+1 (78%)
8.	447.6	-	2.83°/2.587 °/2.768° /2.459 [°]	0.0024	HOMO → LUMO (R1N)
8-	447.4	-	-	0.0011	HOMO -> LUMO+1 (91%)
84	349	842	-	0.030	HOMO -> LUMO+2 (9253)
Sec	318	880	-	0.067	HOMO -> LUMO-S (RRL)
Sec.	389	289	-	0.525	HOMO -> LUMO+6 (79%)
s _m	281		-	1.108	HOMO-1 + LUMO+4 (676)

harevanner spectrum (al. 1744) in Ball 18. var spectrum (p. 1734) in Ball 18. kommenner gestrivum of valid Rim (al. 1774) in Historenk. laminesamer spectrum of valid Rim (al. 1774) in Historenk. es the ph Childrented from the photo

Calculated by the TODAT BEARING SIGNAL works of white FOM model (TMA) detection TRACT LINE 44-124 deside PCM del Chillippe del

The most intriguing property of pCNBCzoCF₃ is extremely small AEgr. As one can see from Figure 2 both PL and phosphorescence spectra of the solid film of pCNBCzoCFs are characterized by almost the same peak positions. The PL maximum appears at 477.0 nm (red curve) while the highest energy vibronic sub-band in the phosphorescence spectrum (left-hand shoulder at the green curve) appears at 479.0 nm. These values correspond to AE₂₇ value of only 0.011 eV, which is favourable for efficient TADF emission. Such a small AE_{IP} value is in complete agreement with our vertical TD DFT calculations (2.768 eV for S1 and 2.757 eV for T1) proving the equivalent AEst value (0.011 eV). We have additionally performed the computations for the ΔE_{zz} value in adiabatic approximation by the direct optimization of 5: and T: excited states within TDDFT/B3LYP/6-31G(d) method. The calculated adiabatic difference between Si (2.455 eV) and Ti (2.447 eV) states was found to be only 0.008 eV in a complete agreement with "vertical" approximation and experimental value. Moreover, the calculated 0-0 energies for 5- and T- states are

364

ARTICLE

Downloaded by National University of Kaolniang on 1501/2018 0542-06

Published on 15 January 2018.

even in better agreement with the experimental values than "vertical" energies (Table 1).

Here we should note that our ΔE_{T} value is in some inconsistency with the data of Ref.¹⁶ where ΔE_{T} for *p*CNBCzoCF₃ was estimated to be of 0.19 eV. Such mismatch in the singlet-triplet energy splitting values (0.19 eV in Ref. vs. 0.02 eV) originates from the different PL spectra of the solid film of *p*CNBCzoCF₃ recorded at 77 K. The PL spectrum presented in Ref.¹⁶ consists of double emission peaks at 449 and 468 nm in contrast to our data (478 nm). At the same time, the phosphorescence spectra recordered by us and by the authors of Ref.³⁴ are closely similar (double-peak curve profile with 474 and 489 nm maxima in Ref.³⁴ vs. 474 and 491 nm in this work). In any case, we believe that the ΔE_{tr} value of 0.19 eV reported in Ref.³⁶ is overestimated since such a high singlet-triplet splitting can not necessitate the pronounced TADF behaviour of *p*CNBCzoCF₃.



Figure 1. Photoiuminecorce decay curves of vacuum deposited layer of gCMBCacC1, in randomicand time ranges; (meet) the dependence of PL intensity of the layer of gCMBCacC1, on layer flax (meet) PL generative content at the different excitation scient's.

The TADF nature of oCNBCooCFs emission was confirmed by PL decay measurements for the neat film of pCNBCzoCF₃ (Figure 4). The double exponential law for the PL decay curve of the solid sample of pCNBCzpCF₃ was required for fitting (x²=1.157) of the decay curve according to the formula A+Byexp[t/ti)+8xexp(-t/ti). The corresponding PL lifetimes ti=17.36 ns (83 %) and ty=503 ns (17 %) were obtained. The second component (ts) is much shorter than that of 8.12 µs earlier recorded for the solution pCNBCroCF₃ in toluene.¹⁸ The longerlived component of the decay can be determined by two effects; one being due to the triplet-triplet annihilation³⁴, the other being due to the TADF effect¹⁸. However, with a linear dependence of PL intensity on laser flux with slope of ca. 1 for the solid layer of pCNBCroCF₃ (Figure 4), this longer-lived component must be attributed to the reverse intersystem crossing process (RISC), proving the TADF nature of PL emission of pCNBCroCFs. Additionally, temperature dependences of PL spectra and PL decays were recorded for pCNBCzoCF₂ film (Figure 55). The most intensive PL, consting of both fluorescence and phosphorescence, was observed at BO K. PL intensity decreased with increasing temperature up to 180K due to phosphorescence quenching. At temperatures

higher than 180K, PL intensity started increase. This increase of PL intensity was caused by TADF DOI: 10.5539/C7TC053920

Solid-state ionization potential and charge-transporting properties of the layers of pCNBCzoCF₃

Solid-state ionization potential (IP) of 5.84 eV was recorded for the solid layer of **pCNBCroCF**₃ by electron photoemission method (Figure Sa). This IP value observed for the vacuum deposited layer of **pCNBCroCF**₃ was found to be higher than that obtained from the electrochemical measurements (HOMO(CV) of -5.41 eV)¹⁶. Such disagreement in the IP values is apparently due to intermolecular interactions of **pCNBCroCF**₃ molecules that can take place in the solid layers. Having the solid-state IP energy levels of 5.84 eV and the solidstate optical band-gap energy (E₈) of ca. 2.92 eV¹⁶, electron affinity (E₄) was calculated as E₈ = IP - E₈ = 2.92 eV. Therefore, the HOMO and LUMO values of -5.84 and -2.92 eV were used to design OLEDs as they are related to IP and E₈, respectively.



Figure 1. (a) Electron photoemission spectrum of the vacuum deposited layer of pCNBCacC+s (b) electric field dependencies of hole and electron mobilities and the hole and electron TOP transient curves for pCNBCacC+s in log-log scales (inserts).

Charge-transporting properties of *p*CNBCroCF₃ were studied by time-of-flight (TOF) method taking into account that charge mobility values were not obtained for *p*CNBCroCF₃ in the previus article.²⁶. Figure 5b shows electric field dependencies of hole and electron mobilities of the vacuum deposited layer of *p*CNBCroCF₃ Bipolar nature of charge transport in was proved by observing transit times for both holes and electrons on the TOF transient curves (Figure 5b, inserts). Twice higher electron mobility of 1.6×10⁻⁴ cm²/(V×s) comparing to hole mobility of 8×10⁻⁶ cm²/(V×s) was observed at electric field of ca. 5.6×10⁴ V/cm. Such trend of TOF hole and electron mobilities is in good agreement with a trend of hole and

4 J. Nome., 2012, 00, 1-3

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xx

Please do not adjust margins

Journal Name

Page 4 of 9

15.01.0018.0542-06

Downloaded by National University of Katols tang on

Published on 15 January 2018.

Journal Name

electron currents for hole-only and electron-only devices II). This observation indicates the exciples formation at the mstudied in the previous work.26 This observation can be explained by the introduction of the strong electron- the interface TCTA/pCNBCzoCFs. withdrawing meta-positioned CF1 moleties to the molecules of pCNBCzoCF2.24 Charge mobilities observed for pCNBCzoCF2 are comparable to the best known values reported for TADF materials.**

Sky-blue non-doped OLEDs based on pCNBCzoCF₂ emission

Three OLEDs A-C were fabricated. The principal schemes of these devices are presented in Figure 6.

EL spectrum of Device A is almost the same as the photoluminescence spectrum of the vacuum deposited film of pCNBC10CF1 recorded at ambient conditions (Figure 7). This observation indicates the absence of exciplex-type emission from the interfaces TCTA/ pCNBCzoCF1 and pCNBCzoCF1/BCP. Device A is characterized by a relatively low turn on voltage of only 3.4 V. The maximum external quantum efficiency, power efficiency and current efficiency of 6.2%, 7.75 Im W-1 and 15.3 cd A⁻¹ respectively, were observed for Device A. The maximal brightness reached 29300 cd m-2 at 15 V (Table 2). Such lighting parameters characterize the emissive properties of the pure pCNBCzoCF1 which can be regarded as promising electroluminescent material for sky-blue OLEDs (Table 2, Figure 51).





Figure 7. Normalized electroluminescence spectrum of Device A vs. photoluminescence spectrum of the solid film of pONICopOI, recorded at room temperature.

Orange device exhibiting m-MTDATA:pCNBCzoCF₃ interface exciplex emission

EL spectrum of Device B coincides with the PL spectrum of the molecular blend m-MTDATA: pCNBCroCFs. At the same time, both spectra are significantly red shifted with respect of PL spectrum of pCNBCzpCF₁ and EL spectrum of Device A (Figure

This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

MTDATA/pCNBCzoCF1 interface which Washhot observed at



Figure 8. Normalized electroluminescence spectrum of Device 8 vs. photoluminescence spectra of the solid films of an MTDATA, #CNIECasCF, and an MTDATA #CNIECasCF, recorded at room temperature.

TADF emission of the layer of pCNBCroCFs remains visible as a structureless shoulder in the higher-energy region of 400-500 nm (Figure 8). The lighting characteristics of device 8 are a little better than those of Device A (Figure S2.). The chromaticity coordinates of Device B lay in the "warm-white" region in contract the sky-blue emission of Device A.

Upon the exciplex formation in Device 8 m-MTDATA plays the role of electron donor while the bipolar compound pCNBCzoCF₃ is an acceptor counterpart. The energy difference of the HOMOs of m-MTDATA and pCNBCsoCF₃ is of 0.45 eV, while that for the LUMO levels is of 0.52 eV (Figure 6). Due to that mismatch in the HOMO and LUMO energy levels crosscoupling of holes and electrons occurs at the interface m-MTDATA/pCNBCzoCF₁ and as a result intense exciples-type broad emission is observed in the region of 500-750 nm (Figure 3).

PL lifetimes of ti=105 ns (80 %) and ti=458 ns (20 %) were obtained by fitting the PL decay curve the solid-state mixture m-MTDATA:pCNBCroCF₁ with the double exponential law (Figure 9). In addition, the linear dependence of PL intensity on the laser flux (with a slope of ca. 1) was recorded for the studied solid-state mixture similarly to that observed for a film of pCNBC2oCF₂ (Figure 9, Insert). Therefore, the TADF nature of m-MTDATA:pCNBC2pCFs exciples emission can be expected as for the excipleses published before^{16,17}.

ARTICLE

Journal Name

Page 6 of 9

ARTICLE



Figure 9. Photokuminescence decay curve and the dependence of PL intendity on later flux for the film of the mixture m-MTDATA: pCNRCsaCh (mort: PL spectra recorded at the different assure excitation).

"Warm-white" device based on both pCNBCzoCF₁ TADF emission and on m-MTDATA:pCNBCzoCFs interface excipies emission

Combining devices A and B within one OLED we fabricated highly-efficient device C with warm-white emission colour. EL spectrum of Device C represents the superposition of EL spectra of Devices A and B. The additional pCNBCzoCF₁ layer (adjacent to that of TCTA) provides the enhancement of the short-wavelength emission which originates from the TADF emission of pCNBCzoCF₂. As a result, EL spectrum of Device C covers the region from 450 to 750 nm (Figure 10).





Figure 10. Normalized II. spectra of devices A–C (a) and their CII1876 chromaticity coordinates with the corresponding values of colour temperature (k).

Table 2. Lightning characteristics of devices A-C

6 | J. Nome., 2012, 00, 1-3

Device	W-W	Man. brightness at 25 V (02/m ³)	MAIN CONFICT of No encore (ORM)	MA 1. power officiency (Lm/M)	Man, external quartorn efficiency (N)	Current efficiency (CaPA) 2	Preser Protect (Lay Ve)	(News) (Manual Manual Man Manual Manual Manu	Colour Colour Colour Colour Colour Colour (Cli 2074)
	3.4	20052	15.5	10.3	6.8	35.3	2.75	6.2	(0.24,0.37)
	2.8	34500	18.3	11.1	8.4	18.0	9.46	9.8	(0.44,0.44)
C.	6.8		\$1.8	29.3	18.8	46.3	10.6	12.0	0.00440

The lighting characterristics of devices A-C are presented in the Table 2. Device C demonstrates outstanding lighting characteristics comparing with those of Devices A and B. These characteristics were achieved by the rational combination of green-blue TADF emission of pCNBCroCF₁ layer with the orange exiplex emission of the m-MTDATA/ pCNBCzoCFs interface within the single OLED (Figure 53). The special feature of Device C (as well as of Device B) is the absence of a high-energy emission component in its EL spectrum. Therefore, the EL of the fabricated devices B and C is harmless for the human eye. Particularly, the colour temperatures of Devices 8 and C were estimated as 3200 and 3800 K. respectively, that are close to the common standards (2700-3500 K) for the warm-white compact fluorescent and LED lamos¹⁰. In addition, the devices B and C exhibiting warm white electroluminescence were characterized by 60 of colour rendering index (CRI) which is satisfied value of white light sources for lighting applications. We should also note that the efficiencies of Devices B and C are comparable (Figure 54) (or even higher) to those of iridium-based warm-white phosphorescent OLEDs¹

Conclusions

In the present work we studied 4,4'-{9H,9'H-[3,3'-bicarbazole]-9,9'-diyl]bis[3-(trifluoromethyl]bergonitrile) (pCNBCroCF_a) which demonstrates clear TADF depending on temperature. The material is characterized by the singlet-triplet energy splitting of only 0.011 eV as estimated both by experimental measurements and TODFT calculations. We used pCNBCzoCF3 as a green-blue emitter and also as an excipiex-forming material for OLED fabrication. The simplest green-blue device based on pure electroluminescence of pCNBCzoCF1 was shown to exhibit good lighting characteristics with the maximal external quantum efficiency of 6.2%. In order to improve efficiency of the device and to extend its EL spectrum over the whole visible range, we combined green-blue TADF-type electroluminescence of pCNBCzoCF₃ with esciples-type emission from the m-MTDATA/pCNBCzoCFs interface. The device obtained was characterized by the warm-white emission and by outstanding lighting characteristics: brightness of 40900 Cd/m² (at 15 V), current efficiency of 53.8 Cd/A and power efficiency of 19.3 Im/W, external quantum efficiency of 18.8 %.

Manuscript pted 0 Chemist aterials 6 đ

This journal is @ The Rayal Society of Chemistry 20xx

Please do not adjust margins

0018054100

5

Downloaded by National University of Katch imp on

whished on 15 January

Journal Name

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work was supported by the Horizon 2020 ICT29-2014 project PHEBE (grant No 641725). This work was also supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine, Research Fund (Grant No. 0113U001694). The computations were performed on resources provided by the Swedish National Infrastructure for Computing (SNIC) at the Parallel Computer Center (PDC) through the project "Multiphysics Modeling of Molecular Materials", SNIC 020/11-23. The publication contains the results of studies conducted by President's of Ukraine grant for competitive projects (project No. 0117U001979) of the State Fund for Fundamental Research. The financial support of the Marie Curle International Research Staff Exchange Scheme within FP7-Peoples EU project No. PIRSES-GA-2013-612670 is gratefully acknowledged.

Notes and references

1 J.-H. Jou, R.-Z. Wu, H.-H. Yu, C.-J. Li, Y.-C. Jou, S.-H. Peng, Y.-L. Chen, C.-T. Chen, S.-M. Shen, P. Joers and C.-Y. Hsieh, Artificial Dusk-Light Based on Organic Light Emitting Diodes, ACS Photonics, 2014, 1, 27-31.

2 J.-H. Jou, M.-C. Tang, P.-C. Chen, Y.-S. Wang, S.-M. Shen, B.-R. Chen, C.-H. Lin, W.-B. Wang, S.-H. Chen, C.-T. Chen, F.-Y. Tsai, C.-W. Wang, C.-C. Chen and C.-C. Wang, Organic lightemitting diode-based plausibly physiologically-friendly low colortemperature night light. Org. Electron., 2012, 13, 1349-1355.

3 V. Cherpak, P. Stakhira, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, J. Helphynskyy, M. Chapran, D. Volyniuk, D. Tomkute-Luksiene, T. Malinauskas, V. Getautis, A. Tomkeviciene, J. Simokaitiene and J. V Grazulevicius, Efficient "Warm-White" OLEDs based on the phosphorescent bis-cyclometalated iridium(III) complex, J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 11271-11278.

Y.-L. Chang, Y. Song, Z. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, L. Chai, Z. Liu, G. D. Scholes and Z. Lu, Highly Efficient Warm White Organic Light-Emitting Diodes by Triplet Exciton Conversion, Adv. Funct. Mater., 2013, 23, 705-712.

5 D. Zhang, L. Duan, Y. Li, D. Zhang and Y. Qiu, Highly efficient and color-stable hybrid warm white organic lightemitting diodes using a blue material with thermally activated delayed fluorescence, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 8191-8197.

J.-H. Lee, S.-H. Cheng, S.-J. Yoo, H. Shin, J.-H. Chang, C.-L. Wu, K.-T. Wong and J.-J. Kim, An Exciplex Forming Host for Highly Efficient Blue Organic Light Emitting Diodes with Low Driving Voltage, Adv. Funct. Mater., 2015, 25, 361-366.

Y.-H. Chen, K.-C. Tang, Y.-T. Chen, J.-Y. Shen, Y.-S. Wu, S.-H. Liu, C.-S. Lee, C.-H. Chen, T.-Y. Lai, S.-H. Tung, R.-J. Jeng, W.-Y. Hung, M. Jiao, C.-C. Wu and P.-T. Chou, Insight into the mechanism and outcoupling enhancement of excimerassociated white light generation, Chem. Sci., 2016, 7, 3556-1561

8 M. Jiao, C.-Y. Lu, W.-K. Lee, C.-Y. Chen and C.-C. Wu, Simple Planar Indium-Tin-Oxide-Free Organic Light-Emitting Devices with Nearly 39% External Quantum Efficiency, Adv. Opt. Mater., 2016, 4, 365–370.

9 J.-J. Huane, Y.-H. Hune, P.-L. Tine, Y.-N. Tsai, H.-J. Gao, T.-L. Chiu, J.-H. Lee, C.-L. Chen, P.-T. Chou and M. Leung,

This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

Orthogonally Substituted Benzimidazole-Carbazole, Benzene, As Universal Hosts for Phosphorescent Organical Light-Emitting Diodes, Org. Lett., 2016, 18, 672-675.

10 G. H. Lee and Y. S. Kim, High-efficiency diphenylsulfon derivative-based organic light-emitting diode exhibiting thermally-activated delayed fluorescence, J. Korean Phys. Soc., 2016.69.398-401.

11 G. Valchanov, A. Ivanova, A. Tadjer, D. Chercka and M. Baumgarten, Understanding the Fluorescence of TADF Light-Emitting Dyes, J. Phys. Chem. A, 2016, 120, 6944-6955.

12 Y. Danyliv, R. Lytvyn, D. Volyniuk, O. Bervikonnyi, I. Hladka, J.V. Grazulevicius. Derivatives of carbazole and chloropyridine exhibiting aggregation induced emission enhancement and deep-blue delayed fluorescence. Dye. Pigment, 2018, 149, 588-596.

13 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, Nature, 2012, 492, 234-238.

14 T. Serevičius, T. Nakanawa, M.-C. Kup, S.-H. Cheng, K.-T. Wong, C.-H. Chang, R. C. Kwong, S. Xia and C. Adachi, Enhanced electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence from a carbazole-triagine derivative. Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 15850.

15 P. L. Santos, J. S. Ward, P. Data, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, F. B. Dias and A. P. Monkman, Engineering the singlettriplet energy splitting in a TADF molecule, J. Mater. Chem. C, 2016.4.3815-3824.

16 X. Cao, J. Hu, Y. Tao, W. Yuan, J. Jin, X. Ma, X. Zhang and W. Huang, Alkyl effects on the optoelectronic properties of bicarbazole/ cyanobenzene hybrid host materials: Double delayed fluorescent host/ dopant systems in solution-processed OLEDs, Dye. Pigment., 2017, 136, 543-552.

17 E.K.U. Gross, C.A. Ullrich and U.J. Gossmann, Springer, Boston, MA, 1995, pp. 149-171.

18 A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A, 1988, 28, 3098-3100.

19 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B, 1988, 37, 785-789.

20 M. M. Frand, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees and J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for secondrow elements, J. Chem. Phys., 1982, 77, 3654-3665.

21 S. M. E. S. J.Tomasi, Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, Chem. Phys., 1981, 55, 117-129.

22 X. Zhan, C. Risko, F. Amy, C. Chan, W. Zhao, S. Barlow, A. Kahn and S. R. M. Jean-Luc Brédas, Electron Affinities of 1,1-Diaryl-2.3.4.5-tetraphenylsilples: Direct Measurements and Comparison with Experimental and Theoretical Estimates, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9021-9029.

23 Y. Qiao, Z. Wei, C. Risko, H. Li, J.-L. Brédas, W. Xu and D. Zhu, Synthesis, experimental and theoretical characterization, and field-effect transistor properties of a new class of dibenzothiophene derivatives: From linear to cyclic architectures, J. Mater. Chem., 2012, 22, 1313-1325.

24 B. R. Kaafarani, A. O. El-Ballouli, R. Trattnig, A. Fonari, S. Sax, B. Wex, C. Risko, R. S. Khnayzer, S. Barlow, D. Patra, T. V. Timofeeva, E. J. W. List, J.-L. Brédas and S. R. Marder, Bis(carbatolyl) derivatives of pyrene and tetrahydropyrene: synthesis, structures, optical properties, electrochemistry, and electroluminescence, J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 1638.

25 P. Stakhira, V. Cherpak, D. Volynyuk, F. Ivastchyshyn, Z. Hotra, V. Tataryn and G. Luka, Characteristics of organic light emitting diodes with copper iodide as injection layer, Thin Solid Films, 2010, 518, 7016-7018.

J. Nome., 2013, 00, 1-3 | 7

ARTICLE

ARTICLE

1501/2018 0542:06

Downloaded by National University of Katchsiang on

Published on 15 January 2018.

26 M.-H. Tsai, H.-W. Lin, H.-C. Su, T.-H. Ke, C. -c. Wu, F.-C. Fang, Y.-L. Liao, K.-T. Wong and C.-L. Wu, Highly Efficient Organic Blue Electrophosphorescent Devices Based on 3,6-Bis(triphenylsily)(carbazole as the Host Material, Adv. Mater., 2006, 18, 1216–1220.

27 Y. Qian, G. Xie, S. Chen, Z. Liu, Y. Ni, X. Zhou, L. Xie, J. Liang, Y. Zhao, M. Yi, Y. Zhao, W. Wei and W. Huang, A new spiro[fluorene-9;9'-xanthene]-based host material possessing no conventional hole- and electron-transporting units for efficient and low voltage blue PHOLED via simple two-step synthesis, *Org. Electron.*, 2012, **13**, 2741–2746.

28 E. Angioni, M. Chapran, K. Ivaniuk, N. Kostiv, V. Cherpak, P. Stakhira, A. Lazauskas, S. Tamulevičius, D. Volyniuk, N. J. Findlay, T. Tuttle, J. V. Grazulevicius and P. J. Skabara, A single emitting layer white OLED based on excipies interface emission, J. Moter. Chem. C, 2016, 4, 3851–3856.

29 C.-C. Wu, Y.-T. Lin, K.-T. Wong, R.-T. Chen and Y.-Y. Chien, Efficient Organic Blue-Light-Emitting Devices with Double Confinement on Terfluorenes with Ambipolar Carrier Transport Properties, Adv. Mater., 2004, 16, 61–65.

30 D. Volyniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, B. Minaev, G. Baryshnikov, M. Chapran, A. Tomkeviciene, J. Keruckas and J. V. Grazulevicius, Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Intermolecular Triplet-Singlet Energy Transfer, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 22538–22544.

31 a) E. Miyamoto, Y. Yamaguchi, M. Yokoyama. Electrophotography, 1989, 28, 364–370. b) N. A. Kukhta, D. Volyniuk, L. Peciulyte, J. Ostrauskaite, G. Juska and J. V. Grazulevicius, Structure-property relationships of star-shaped blue-emitting charge-transporting 1,3,5-triphenylbenzene derivatives, Dye. Pigment., 2015, 117, 122–132.

32 V. Mimaite, J. V. Grazulevicius, R. Laurinaviciute, D. Volyniuk, V. Jankauskas and G. Sini, Can hydrogen bonds improve the hole-mobility in amorphous organic semiconductors? Experimental and theoretical insights, J. Moter. Chem. C, 2015, 3, 11660–11674.

33 a) F.B. Dias, K.N. Bourdakos, V. Jankus, K.C. Moss, K.T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M.R. Bryce, A.P. Monkman. Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer oled emitters. Adv. Moter., 2013, 25, 3707–3714. b) N.A. Kukhta, D.A. da Silva Filho, D. Volyniuk, J.V. Grazulevicius, G. Sini. Can fluorenone-based compounds emit in the blue region? Impact of the conjugation length and the ground-state aggregation. Chem. Moter. 2017, 29, 1695–1707.

34 J. Zhou, P. Chen, X. Wang, Y. Wang, Y. Wang, F. Li, M. Yang, Y. Huang, J. Yu and Z. Lu, Charge-transfer-featured materials—promising hosts for fabrication of efficient OLEDs through triplet harvesting via triplet fusion, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 7586–7589.

35 M.A. Baldo, C. Adachi and S. R. Forrest, Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation, Phys. Rev. B, 2000, 62, 10967–10977.

36 T. Zhang, B. Chu, W. Li, Z. Su, Q. M. Peng, B. Zhao, Y. Luo, F. Jin, X. Yan, Y. Gao, H. Wu, F. Zhang, D. Fan and J. Wang, Efficient Triplet Application in Exciplex Delayed-Fluorescence OLEDs Using a Reverse Intersystem Crossing Mechanism Based on a & E S–T of around Zero, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 11907–11914.

37 K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato and C. Adachi, Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion, Nat. Photonics, 2012, 6, 253–258.

38 A. Y. Tomoski Kozski, Shota Koga, Naohiro Toda, Hiroki Noguchi, Effects of short wavelength control in polychromatic light sources on nocturnal melatonin secretion, *Neurosci. Lett.*, 2008, 439, 256–259.

Journal Name

369

View Article Online DOI: 10.1039/C7TC05392D

Please do not adjust margins

Ves Adult Drive DOI: 0110239-C77C053820



Highly efficient "warm-white" OLEDs electroluminescence of which were dose to candle emission were fabricated.

12. Kukhta, N., Matulaitis, T., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., Turyk, P., Stakhira, P., Grazulevicius, J. V., & Monkman, A. (2017). Deep-blue highefficiency TTA OLED using para- and meta-conjugated cyanotriphenylbenzene and carbazole derivatives as emitter and host. The Journal of Physical Chemistry Letters, 8(24), 6199–6205. <u>https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b02867</u> (Scopus, **Q1**). (результати представлені в розділі 2)

PHYSICAL CHEMISTRY

Deep-Blue High-Efficiency TTA OLED Using Para- and Meta-Conjugated Cyanotriphenylbenzene and Carbazole Derivatives as Emitter and Host

Nadzeya A. Kukhta, ****** Tomas Matulaitis, *** Dmytro Volyniuk, * Khrystyna Ivaniuk, * Pavlo Turyk, * Pavlo Stakhira, * Juozas V. Grazulevicius, * and Andrew P. Monkman*****

¹Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Radvilenu pl. 19, LT-254 Kaunas, Lithuania ⁸Lviv Polytechnic National University, S. Bandera 12, 79013 Lviv, Ukraine

Department of Physics, Durham University, South Road, Durham DH1 3LE, United Kingdom

Supporting Information

ABSTRACT: Elaboration of the appropriate host materials proved to be not less important for the fabrication of a highly efficient OLED than the design of emitters. In the present work, we show how by simple variation of molecular structure both blue emitters exhibiting delayed fluorescence and ambipolar high triplet energy hosts can be obtained. The compounds with a para-junction revealed higher thermal stability ($T_{\rm III}$) up to 480 °C), lower ionization potentials (5.51–5.60 eV), exclusively hole transport, and higher photoluminescence quantum efficiencies (0.90–0.97). Meta-linkage leads to ambipolar charge transport and higher triplet energies (2.82 eV). Introduction of the accepting nitrile groups in the para-position induces intensive delayed fluorescence via a triplet—triplet annihilation up-conversion mechanism. By utilization of the parasubstituted derivative as an emitter and the meta-substituted isomer as the host, a deep-blue OLED with the external quantum efficiency of 14.1% was fabricated.



Deep Nue TA OLED

In recent years, the use of organic light-emitting diodes (OLEDs) in flat panel and flexible displays has rapidly increased. However, the ultimate performance of OLEDs still has not been reached. Thus, such parameters as the driving voltage, external quantum efficiency (EQE), and lifetime for blue can still be refined.¹ Numerous approaches toward OLED efficiency improvement, involving the design of efficiencyefficiency for enters.¹⁰⁴ Generally, DF can be classified into two types: P-type, where the triplet fusion through the triplet-triplet annihilation (TTA) mechanism converts nonemissive triplet excited states into emissive singlet states,¹¹⁶ or E-type where thermally activated delayed fluorescence (TADF) efficiency converts triplets to singlet.⁻⁻⁹ While complete triplet to singlet up-conversion can result in 100% internal quantum efficiency (IQE) in TADF devices, perfect TTA only gives a theoretical maximum of 62.5% IQE.¹⁰ Though TADFbased OLEDs can realize higher IQE and, hence, higher EQE, compared to TTA-based devices, the latter are promising for practical applications due to their long device operating lifetime and operational stability.¹

Continuous efforts have been made to evolve blue-light emitters with good color purity.^{11,12,13} To obtain a suitable blue emitter, which could also serve as a pertinent host for phosphorescent OLEDs,¹⁴ a combination of donating and accepting building blocks can be used. While such electronaccepting units as anthracene,¹⁸ spyrofluorene,¹⁶ pyridine,¹⁷ triazine,¹⁸ and nitrile¹⁹ were successfully utilized for the preparation of efficient blue-emitting materials, the choice of donor is usually limited to carbaxole and acridine. The combination of cyanobenzene acceptor and carbazolyl donor is known to provide overall stability (chemical, thermal, electrochemical) of the emitter, hence leading to high EQE and long device lifetime.¹

Carl.

Therefore, in current work, we turn to new materials, describing the design, synthesis, and application in OLEDs of new bipolar derivatives of carbanole and nitrile-substituted 1,3,5-triphenylbenzene (TPB). The influence of the substituent orientation on the properties of the compounds was investigated.

Chart 1 presents the chemical structures of the prepared bipolar compounds. Synthetic procedures and characterization can be accessed in the SL

The geometry of the synthesized compounds is determined by the propeller shape of the TPB moiety (torsion angle 51= 53°) and orientation of the substituents (Figure S1). Despite the values of dihedral angles between the core and carburolyl substituents being very similar, meta- and para-orientations of the substituents obviously affect the molecular profiles, p-TPB-Cz and p-TPB-2Cz may form more planar structures through

Received: October 29, 2017 Accepted: December 11, 2017 Published: December 11, 2017

Downloaded via UNIV GROBNGEN on August 6, 2019 at 11:12-47(UTC). See https://p.dos.acs.org/httringgridefines for options on how to legitimately share published atticles Lette

pubuacs.org/JPCL

CS Publications 0 2017 American Chemical Society

6199

Letter



Chart I. Chemical Structures of the Carbazolyl- and Cyano-Substituted TPB Derivatives

stronger #-delocalization across the molecule, whereas m-TPB-Cz, m-TPB-2Cz, and p-TPB-m-Cz should be more twisted, as was recently shown for D-A-D meta- and para-conformers.²⁰ This may also influence intermolecular packing.

HOMOs of the TPB derivatives are located exclusively on 9phenylcarbarole (PCx) moieties, while LUMOs are delocalized through the accepting nitrile groups involving neighboring phenyl rings. Evidently, all of the synthesized molecules possess good charge separation between the HOMO and LUMO, suggesting significant internal charge transfer (ICT) character. Of note, the HOMO and LUMO of p-TPB-Cx and p-TPB-2Cx possess a slight overlapping area, which could give rise to higher radiative decay rates through strong excited- to ground-state coupling. Though absolute $E_{\rm HOMO}$ values are very close (-5.28 to -5.33 eV) for the derivatives, and LUMO energies of p-TPB-Cx, p-TPB-2Cx, and p-TPB-m-Cx are by ca. 0.3 eV lower than those of the meta-analogues, giving a hint to more pronounced accepting strength of the C=IN moiety attached in the para-positions.

All of the derivatives exhibited remarkably high temperatures of the onsets of thermal degradation (T_{ID}) of 401–480 °C, as well as high glass transition temperatures (T_g) ranging from 128 to 228 °C due to the exploitation of a thermally stable TPB^{13,22} moiety and rigid carbarole²³ unit (Table S1).

The investigated D–A compounds exhibit reversible oxidation and quasi-reversible reduction processes in their cyclic voltammetry (CV) scans regardless of the substitution pattern, confirming the electrochemical stability of the molecules (Figure S5, Table S2). The approximations IP = |d|(4.8 + E_m) and EA = $|d|(4.8 + E_{red})$ were used to estimate the solid-state ionization potential (IP) and electron affinity (EA), respectively.²⁴ Low EA indicates the weak electron-accepting strength of benzonitrile derivatives, which, however proves to be advantageous for the design of blue emitters.²⁸

UV/vis and photoluminescence (PL) spectra of the compounds were measured in solution and for dispersions in host media of different rigidity (Figure 1). Absorption spectra (hexane solutions) range to ca. 360 nm, clearly displaying bands originating from the strongly allowed $\pi-\pi^{**}$ transitions of the benzonitrile fragment²⁸ (250–280 nm) and sharp peaks at ca. 300 nm assigned to carburole unit excitations.²⁷ Well-resolved low-energy bands (LEBs) occur in the UV spectra of substituted TPBs due to $n-\pi^{**}$ transitions within carburole units, being better expressed for para-conjugated molecules where mixing with $\pi-\pi^{**}$ transitions enhance oscillator strength.^{20,28} This observation can be attributed to efficient electronic coupling and, hence, a certain degree of the CT character²⁹ between the donating and accepting parts of the molecules, in agreement with the slight HOMO/LUMO overlap and natural transition orbital³⁰ (NTO) analysis.



Figure 1. UV/Vis and PL ($\lambda_{m} = 310 \text{ nm}$) spectra of carbasolyl- and cyano-substituted TPB derivatives recorded for 10^{-5} M hexane solutions, solid solutions in zeonex (1 wt % of compound), solid films, and phosphorescence spectra recorded for the solid solution in zeonex at 77 K (delay 10 ms, integration time 50 ms).

Upon excitation at 310 nm, all of the TPB derivatives exhibited deep violet PL ($\lambda_{max} = 366-368$ nm), featuring vibronic structure for the spectra of both nonpolar solid and liquid solutions (Figure 1). Interestingly, mcta-carbazolylsubstituted derivatives, m-TPB-Cz, m-TPB-2Cz, and p-TPBm-Cz, display an additional band at 351 nm due to weaker electronic coupling of carbazole with the substituted core. Thus, peaks at 351 and 368 nm can be assigned to PL of a locally excited carbazole unit,²⁷ and the shoulder at 387 nm must originate from the CT emission. In turn, PL of the solid films are red-shifted by 32–56 nm compared to those of liquid and solid solutions. The broad Gaussian profile and loss of vibronic structure indicate emission from a strong CT excited state.

The solutions of p-TPB-Cx and p-TPB-2Cx in hexane exhibited high PL quantum yields (QYs) (0.96 and 0.90) owing to efficient conjugation and the HOMO/LUMO overlap (Table S3). While the PLQY of para-substituted compounds remained mostly unaffected by incorporation into a rigid polymer matrix, the PLQY of meta-substituted derivatives



Figure 2. (a) PL spectra of the solutions of p-TPB-2Cz ($\lambda_m = 310 \text{ nm}$) in various solvents; (b) steady-state PL spectra of oxygen equilibrated and deoxygenated Me-THF solutions; (c) steady-state and time-resolved (Nd:YAG laser, $\lambda_m = 355 \text{ nm}$) PL spectra; (d) PL decay curve; (a,t) dependence of the PL intensity on the excitation laser fluence (deoxygenated solutions in Me-THF).

increased by 2.5 times potentially due to the restriction of intramolecular rotations. The PL efficiency of neat films of para-substituted compounds was found to be significantly lower than that of dilute hexane solutions or in zeonex due to $\pi-\pi$ stacking. In contrast, for the neat films of *m*-TPB-Cz and *p*-TPB-m-Cz, 2-fold higher PLQYs were observed relative to those of the solutions.

TPB derivatives exhibited phosphorescence that can be measured at room temperature when diluted in a zeonex host. For the sake of obtaining better resolved spectra, phosphorescence was recorded at 77 K (Figure 2). Though the profiles of the phosphorescence are similar for all five derivatives, the spectral shape and position differ strongly from those of PCz.²⁹ The triplet energy values (Table S3) were found to be moderately high (2.68–2.82 eV), being, however, lower than that of PCz (3.01 eV).²⁹ In order to get insight on the nature of triplet emission, NTOs of the T₁ state were accessed for the derivatives (Figure S4). A view of the HONTO/LUNTO

Letter



Figure 3. (a,b) Device configurations along with the energy levels of the materials; (c,d) EL spectra; (a,f) current density-voltage-luminance curves of devices A and B.

electron density distribution of p-TPB-Cz and p-TPB-2Cz suggests that phosphorescence of these compounds arises mainly on the TPB fragment, though involving CN groups and a minor contribution of the carbanolyl unit. In turn, a similar position of triplet emission of p-TPB-m-Cz can be explained by delocalization through [1,1':3',1"-terphenyt]-4,4"-dicarbonitrile NTOs (Figure S4). Finally, m-TPB-Cz and m-TPB-2Cz have a higher triplet emergy by ca. 0.13 eV than the other materials of the series due to weak electronic coupling of meta-linked carbanole to the central chromophore.²⁴

The Journal of Physical Chemistry Letters

Given the large red shift observed in the spectra of each material in a bulk film, the solvatochromism¹⁰ of each was investigated (Figures 2 and S8). For the sake of convenience, a full set of results for p-TPB-2Cz only is presented in the main text. The data for the other compounds of the series can be found in the SI (Figures S8-10, Table S4).

PL spectra of the dilute p-TPB-2Cz solutions clearly show positive solvatochromism (Figure 2 a). The contribution of the triplet excited states to the overall emission was determined by comparing the PL intensity in oxygen-saturated and deoxygenated Me-THF solutions (Figure 2b). The 2.77-fold enhancement of CT emission as well as a good match of the spectra proves that triplet excited states participate in the emission.¹² In turn, intense DF was observed by time-resolved PL measurements of the deoxygenated Me-THF solution (delay of 9 μ s, integration time of 100 μ s). Comparison of the steady-state and time-resolved (Figure 2c) spectra shows that prompt fluorescence (PF, short delay of 2 ns) and DF are by 17

Lette

Table 1. Electroluminescent Properties of Blue OLEDs A and B								
device	hast	$V_{m} \in [V]$	max. brightness ⁴ [cd m ⁻²]	η_{c}^{-1} [cd A^{-1}]	q_p^{ab} [Im W ^{-b}]	EQE" [%]	$\operatorname{CIE}^{\ell}[x, y]$	
A	mCP	8.4	11450	3.7	0.85	3.5	0.25, 0.23	
	er-TPB-2Ca	5.8	5500	11.1	4.20	14.1	0.22, 0.19	
"Turn-on	voltage. ^I Maximum	brightness. "Ma	aimum current efficiency. ⁴ M	aximum power effic	iency. "Maximum e	xternal quantum e	fficiency. ^f Color	

nm bathochromically shifted, compared to the steady-state PL, confirming the stabilization of CT emission. The estimated $\Delta E_{\rm ST}$ was found to be 0.35 eV. PL decay curve (Figure 2d) shows that PF and DF follow clear exponential decay laws with estimated lifetimes of 5.41 ns and 183 μ s, respectively. Finally, for determination of the mechanism of delayed emission, the dependence of the PL intensity on the excitation laser fluence was recorded (Figure 2a,f). The linear fit of the DF intensity dependence on the excitation dose characterized by a slope of 2 indicates a bimolecular origin of delayed emission, i.e., the TTA.^{5,03} Given the size of $\Delta E_{\rm ST} > 0.35$ eV, this is not surprising

as TADF would be very weak in such a case." Similar experiments, as described above, were performed for all of the compounds of the series (Figures S4–S6, Table S1). Interestingly, only the compounds bearing accepting CN groups in para-positions exhibited delayed emission via the TTA mechanism. The absence of DF in exclusively metasubstituted compounds, m-TPB-Cz and m-TPB-2Cz, is not understood given that phosphorescence is clearly seen in these materials.

Due to their high values of PLQY and charge-drift mobility (SI) compared to other similar compounds, as well as the appropriate HOMO/LUMO and singlet/triplet energy values of p-TPB-2Cz and m-TPB-2Cz, we have the potential to use the para-substituted material as an emitter and the metasubstituted derivative as its host to fabricate electroluminescent devices. We compared the DF behavior in solid host/guest films using both commercially available hole-transporting material 1,3-bis(N-carbazolyl)berazene (mCP) and m-TPB-2Cz as hosts. We measured the time-resolved emission decay for the (deoxygenated) 20% p-TPB-2Cx/m-TPB-2Cz and 20% p-TPB-2Cr/mCP films (Figure 511a,b) at room temperature. While no DF was observed in the films of p-TPB-2Cz in mCP, DF was observed for the p-TPB-2Cz/m-TPB-2Cz blend (Figure S11c). The PL decays (Figure S11d), collected for both films, clearly show only prompt fluorescence for the film in mCP and both PF and DF in the p-TPB-2Cz/m-TPB-2Cz blend. It should be noted that no phosphorescence was observed at room temperature for both films in the timeintegrated emission spectra. To identify the nature of the triplet up-conversion mechanism, the laser pulse intensity dependence was recorded for the 20% p-TPB-2Cz/m-TPB-2Cz film at 3 µs delay (integration time 400 µs) (Figure S11e,f). Taking into account the tail at longer wavelengths of the DF, we measured a linear fit of the DF intensity dependence on the excitation dose characterized by a slope of 1.6, indicating a mixed DF, predominantly of TTA and phosphorescence. We note that the PF intensity dependence on the laser fluence has a slope of 0.95; thus, a quadrature signal (for pure TTA) should be 1.9. The slope of 1.6 is smaller than the expected value of 1.9, confirming a contribution of a linear DF process, which could be either TADF or phosphorescence. From the measured energy gap, $\Delta E_{ST} > 0.35$ eV, we rule out TADF. Upon careful inspection of the DF spectra (Figure S11e), a clear long-lived red tail is seen characteristic of the phosphorescence (Figure 3c). Thus, the DF consists of a majority TTA contribution plus a small residual phosphorescence. For the blend film, the PLQY was estimated at nearly 80%, indicating the efficiency of the TTA process. This confirms that triplet states in the blend are not quenched and therefore TTA will be very efficient in these mixed films.

Fluorescent OLEDs having an architecture of ITO/Cul (8 nm)/TPD (10 nm)/host: p-TPB-2Cz (20%) (60 nm)/PBD (10 nm)/Ca (50 nm)/Al (200 nm) were prepared. In device A, mCP was used as the host matrix for the blue-emitting p-TPB-2Cz, while in device B, the newly synthesized m-TPB-2Cz was tested as a host (Figures 3 and \$12). Electroluminescence (EL) spectra of devices A and B peak at the same position, at the same wavelength as the PL spectrum of the solid sample of p-TPB-2Cz. However, the EL spectrum of device A is narrowed and has a long-wavelength tail, which might be attributed to the excimer and/or electromer formation or recombination outside of the emission layer. Switching from mCP to the m-TPB-2Cz host, we achieve better energy level matching in device B with much stronger blocking of holes especially. This leads to a much better match of the EL to the PL spectra and hence deeper blue emission (Table 1). Current density-voltageluminance curves of the blue OLEDs are shown in Figure 3e.f. The current density was increased 3-fold, while the turn-on voltage was decreased by ca. 1.5 times by using m-TPB-2Cz as a host. The maximum brightness of device A at 20 V was found to be higher than that of device B at 15 V bias. However, the brightness of 5500 cd/m² of device B was higher in comparison to ca. 3000 cd/m² of device A recorded at the same applied voltage of 15 V, proving the hosting efficiency of m-TPB-2Cz. Moreover, no long-wavelength tail was observed in the EL spectrum of device B. This observation we can attribute to the use of a sterically bulky m-TPB-2Cz host and improved hole blocking.

As the final benchmark, device B, utilizing m-TPB-2Cz as the host matrix for p-TPB-2Cz, yielded a very high maximum EQE of 14.1%, which can be assigned to the improved HOMO/ LUMO and triplet energy levels of the host and the guest, the ambipolar charge transport of the host, and the involvement of the triplet levels of the emitter to the overall emission. In order to check the reproducibility of such an outstanding result, devices C and D with the same configuration as device B were prepared and investigated (Figures S13 and S14). The EQE of devices C and D reached 10.5 and 13.1%, respectively, confirming the high EQE achievable for this guest/host pair. This divergence from the theoretical limit of a fluorescent OLED (5%) is clearly explained by an enhancement to emission by the strong TTA DF from the blend films, observed for both the host and emitter utilized in devices B-D. To the best of our knowledge, in this study, we achieved one of the highest external quantum efficiencies, with minor efficiency rolloff for the deep-blue TTA-driven OLED. We believe that the very efficient TTA in the m-TPB-2Cz/ p-TPB-2Cz system arises through the energetically close triplet levels in the guest and host that enable far more efficient triplet migration and

The Journal of Physical Chemistry Letters

annihilation, allowing rapid harvesting of the triplets and avoiding polaron-triplet annihilation.³⁴²³⁵ Within the narrow recombination zone in the devices, we believe that this enhanced triplet mobility allows for near 100% utilization of triplets by very efficient TTA. As we have seen, the triplet state of p-TPB-2Cz, "LE, has an energy of 2.8 eV, whereas the local excited state, ¹LE, lies at ca. 3.54 eV (Figure 1a); thus, 2E₇₁ > Est. 2E₇₁ gives an energy of 5.6 eV, which from consideration of other DA molecules¹⁰ should also imply $2E_{\gamma\gamma} > E_{\gamma_0}$. This then dictates that the maximum contribution of singlets from TTA will be 20%; therefore, the total singlet yield in the device would be 40%.17 Taking a quantitative value of 30% outcoupling of light from an OLED 18.18 with an emitter PLQY of 1, this gives an expected maximum EQE of 12%. From our results, we are very close to this maximum level of OLED performance using TTA enhanced emission with a TTA efficiency governed by the complete utilization of all triplets in the emissive layer. The measured PLQY of the blend film without oxygen was estimated at ca. 80%. We believe that within the narrow emission layer the confinement of triplets and very high triplet density can drive the TTA even more efficiently than a thick film, and therefore, all triplets can be utilized (giving rise to no residual phosphorescence) and, hence, result in an even higher total PLQY, perhaps approaching unity.

To conclude, the orientation of the substituents was found to greatly affect the properties of the bipolar materials. Those having para-conjugation show higher thermal stability, higher glass transition temperatures, lower ionization potentials, exclusively hole transport, and near-unity PL quantum efficiencies when dispersed in nonpolar media, while compounds with meta-linkage display ambipolar charge transport and higher triplet energies. The materials comprising accepting nitrile groups in the para-position exhibit strong delayed fluorescence via TTA. The derivative with exclusively para-conjugation, p-TPB-2Cz, displayed outstanding performance in an OLED using m-TPB-2Ca as an ambipolar host. These blue delayed fluorescence enhanced devices have EQEs reaching between 10.5 and 14.1% with an average of 12.1%. Such values indicate near-maximal triplet harvesting via the TTA up-conversion process, and we suggest that as the guest and host triplet levels are close; triplet mobility is enhanced such that TTA becomes very efficient and very fast so that triplet polaron quenching is ineffective. In this way, we maximize the triplet harvesting step; combined with the nearunity PLQY of the p-TPB-2Cz emitter, we achieve optimal IQE. Thus, the meto-linked materials proved to be efficient hosts for the para-substituted guests. Therefore, by varying the amount and position of electron-donating and -accepting substituents, it is possible to obtain promising emitters (parasubstituted derivatives of triphenylbenzene) and hosts (nutesubstituted derivatives) for blue delayed-fluorescence-based OLEDs. Furthermore, the energetically close triplet states of the guest and host (with the guest emitter being lower in energy) maximize the efficiency of the TTA process.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpclett.7b02867.

Experimental details; synthetic procedures; details of theoretical, thermal, electrochemical, charge-transport, and photophysical investigation; and device characterization (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: nadzeya.lukhta@gmail.com (N.A.K.). *E-mail: a.p.morkman@darham.sc.uk (A.P.M.).

ORCID *

Nadzeya A. Kukhta: 0000-0001-7311-228X Tomas Matulaitis: 0000-0003-0470-7356 Andrew P. Monkman: 0000-0002-0784-8640

Present Address

⁸N.A.K. : Department of Chemistry, Darham University, South Road, Durham DH1 3LE, U.K.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Horizon 2020 ICT29-2014 project PHEBE (Grant No. 641725) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

[1] Im, Y.; Byun, S. Y.; Kim, J. H.; Lee, D. R.; Oh, C. S.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. Recent Progress in High-Efficiency Blue-Light-Emitting Materials for Organic Light-Emitting Diodes. Adv. Funct. Mater. 2017, 27, 1603007.

(2) Jou, J.-H.; Kamar, S.; Agrawal, A.; Li, T.-H.; Sahoo, S. Approaches for Fabricating High Efficiency Organic Light Emitting Diodes. J. Mater. Chem. C 2015, 3, 2974–3002.

(3) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shiru, K.; Normara, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Placeuscence. Nature 2012, 492, 234–238.

(4) Cherpale, V.; Stakhira, P.; Minaev, B.; Baryshnikov, G.; Stromylo, E.; Helzhynskyy, I.; Chapran, M.; Volyniak, D.; Tomkute-Lakstene, D.; Malinauskas, T.; et al. Efficient "Warm-White" CLEDs Based on the Phosphorescent Bis-Cyclometalated andisan/(III) Complex. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 11271–11278.

(5) Partee, J.; Frankevich, E. L.; Uhlhom, B.; Shinar, J.; Ding, Y.; Barton, T. J. Delayed Fluorescence and Triplet-Triplet Annihilation in *x*-Conjugated Polymers. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3673–3676.

(6) Singh-Rachford, T. N., Castellano, F. N. Photon Upconversion. Based on Sensitized Triplet-triplet Auxihilation. Castel Chem. Ros. 2010, 254, 2560-2573.

(7) Tanaka, H.; Shina, K.; Miyanaki, H.; Adachi, C. Efficient Green Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) from a Phenoxanine-Triphenyltriazine (PX2-TB2) Derivative. Chem. Comman. (Combridge, U. K.) 2012, 48, 11392–11394.

(8) Ende, A.; Sato, K.; Yoshimura, K.; Kat, T.; Kaseada, A.; Miyaraki, H.; Adachi, C. Efficient up-Conversion of Triplet Excitons into a Singlet State and Its Application for Organic Light Emitting Diodes. Appl. Phys. Lett. 2011, 94, 083302.

(9) Dias, F. B.; Bourdakov, K. N.; Jankus, V.; Moss, K. C.; Kamtekar, K. T.; Bhalla, V.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. Triplet Harosuting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Placesscence in Charge Transfer OLED Emitters. Adv. Mater. 2013, 25, 3707–3714.

(10) Monkman, A. P. Singlet Generation from Triplet Encirons in Phonescent Organic Light-Emitting Diodes. ISBN Mater. Sci. 2013, 2013, 1–19.

(11) Kan, S. H.; Cho, L.; Sim, M. K.; Park, S.; Park, S. Y. Highly Efficient Deep-Blae Emitting Organic Light Emitting Diode Based on the Multifunctional Flacorescent Molecule Comprising Covalently Bonded Carbazele and Anthracene Molecules. J. Mater. Chow. 2011, 27, 9139–9148.

The Journal of Physical Chemistry Letters

(12) Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Tung, Y.-J.; Kwong, R. C.; Brown, J. J.; Garon, S.; Thompson, M. E. Blue Organic Electrophosphorescence Using Exothermic Host-guest Energy Transfer. Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 2422.

(13) Hung, W.-Y.; Chi, L.-C.; Chen, W.-J.; Chen, Y.-M.; Chou, S.-H.; Wong, K.-T. A New Benzimidaeole/carbunole Hybrid Bipolae Material for Highly Efficient Deep-Blue Electrofluorexomer, Yellow-green Electrophosphorescence, and Two-Color-Based White OLEDs. J. Mater. Chem. 2010, 20, 10113–10119.

(14) Seidler, N.; Retreke, S.; Wahrer, K.; Lassem, B.; Tornkoviciene, A.; Grandevicius, J. V.; Leo, K. Influence of the Hole Blocking Layer on Blas Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices Using 3,6di(9-Carbacolyl)-9-(2-fithyfhenyl)carbacole as Host Material. Appl. Phys. Lett. 2010, 36, 093304.

(15) Iida, A.; Yamagachi, S. Intense Solid-State Blae Emission with a Small Stokes' Shift: #-Stacking Protection of the Diphenylanthracene Skeleton. Chem. Commun. 2009, 21, 3002–3004.

(16) Chu, J.-R.; Lee, C.-W.; Gong, M.-S. New Efficient Fused-Ring Spiro[benzoantheacene-Flaorene] Dopant Materials for Blass Flaorescent Organic Light-Emitting Diedes. New J. Chem. 2015, 39, 3813– 3820.

(17) Tang, C.; Bi, R.; Tao, Y.; Wang, F.; Cao, X.; Wang, S.; Jiang, T.; Zhong, C.; Zhang, H.; Huang, W. A Versatile Efficient One-Step Approach for Carbanole–pyridine Hybrid Molecules: Highly Efficient Host Materials for Blue Phosphorescent OLEDs. Chem. Commun. 2015, 51, 1650–1653.

(18) Sun, J. W.; Baek, J. Y.; Kim, K.-H.; Moon, C.-K.; Lee, J.-H.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H.; Kim, J.-J. Thermally Activated Delayed Fluorescence from Acasilire Based Intramolecular Charge-Transfer Emitter (DTPDDA) and a Highly Efficient Base Light Emitting Diode. *Cham. Mater.* 2015, 27, 6675–6685.

(19) Liu, W.; Zheng, C.-J.; Wang, K.; Chen, Z.; Chen, D.-Y.; Li, F.; Ou, X.-M.; Dong, Y.-P.; Zhang, X.-H. Novel Carbacol-Pyridine-Carbonitrile Derivative as Encollent Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter for Highly Efficient Organic Light-Emitting Devices. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 18930–18936.

(20) Etherington, M. K.; Franchello, F.; Gibson, J.; Northey, T.; Santos, J.; Ward, J. S.; Higginbotham, H. F.; Data, P.; Karoseska, A.; Dos Santos, P. L.; et al. Regio- and Conformational Isomerization Critical to Design of Efficient Thermally-Activated Delayed Fluorescence Emitters. Nat. Commun. 2017, 8, 14987.

(21) Kukhta, N. A.; Volyniuk, D.; Peciulyte, L.; Ostmaskate, J.; Juska, G.; Grandevicius, J. V. Stracture-property Relationships of Star-Shaped Blue-Emitting Charge-Transporting 1,3,5-Triphenylbenzene Derivatives. Dysc Phys. 2015, 117, 122–132.

(22) Kukhta, N. A.; Volyntuk, D.; Gearalevictus, J. V.; Juska, G. Effect of the Nature of the Core on the Properties of the Star-Shaped Compounds Containing Bicarbarolyl Moieties. J. Phys. Chem. C 2016, 120, 1208–1217.

(23) Justin Thomas, K. R.; Lin, J. T.; Tao, Y.-T.; Ko, C.-W. Light-Emitting Carbarole Derivatives: Potential Electroluminescent Materids. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 9404–9411.

(24) Kaafarani, B. R.; El-Ballouli, A. O.; Trattnig, R.; Fonari, A.; Sax, S.; Wen, B.; Rieko, C.; Khnayner, R. S.; Badow, S.; Patra, D.; et al. Bio(carbarolyl) Derivatives of Pyrene and Tetrahydropyrene: Synthesis, Structures, Optical Properties, Electrochemistry, and Electro-haminescence. J. Mater. Chem. C 2013, 1, 1638–1650.

(25) Zhang, D.; Cai, M.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Duan, L.; Thompson, M. E.; Fornst, S. R.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P.; Zhang, Q. S.; et al. Storically Shelded Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emittees with Improved Efficiency and Stability. Mater. Heriz. 2016, 3, 145–151.

(26) Hirt, R. C.; Howe, J. P. The Ultraviolet Absorption Spectrum of Berzonittile Vapor. J. Chem. Phys. 1948, 16, 480.

(27) Karpten, R.; Puninas, S.; Krotkus, S.; Karhauskas, K.; Jarsenas, S.; Grandevicius, J. V.; Grigalevicius, S.; Galbinas, V. Impact of Intramolecular Twisting and Eaciton Migration on Emission Efficiency of Multifunctional Fluorune-Benzothiadianole-Carbazole Compounds. J. Chem. Phys. 2011, 134, 204505. 377

(28) Marian, C. M. A New Pathway for the Rapid Decay of Electronically Excited Adenine. J. Chem. Phys. 2005, 122, 104314.

(29) Bagnich, S. A.; Rudmick, A.; Schoorgel, P.; Strohriegl, P.; Köhler, A. Triplet Energies and Exciner Formation in Meta- and Para-Linked Carbusolobiphenyl Matrix Materials. Philos. Trans. R. Sac, A 2015, 373, 20140446–20140446.

(30) Mattin, R. L. Natural Transition Orbitals. J. Chem. Phys. 2003, 118, 4775-4777.

(31) Reichardt, C. Solvests and Solvest Effects in Organic Chemistry, Wiley-VCH Varlag GrabH & Co. EGaA: Weinheim, Germany, 2002. (32) Santos, P. L.; Ward, J. S.; Data, P.; Batsanov, A.; Bryce, M. R.; Dias, F.; Morakman, A. P. Engineering the Singlet-Triplet Energy Splitting in a TADF Molecule. J. Meter. Chem. C 2016, 4, 3615–3824. (33) Albrecht, C.; Lakowicz, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd Edition. Anal. Bioanal. Chem. 2008, 390, 1223– 1224.

(34) Van Eenel, H.; Bobbert, P. A.; Janssen, R. A. J.; Coshoern, R. Effect of Förster-Mediated Triplet-Polaton Quenching and Triplet-Triplet Annihilation on the Efficiency Roll-off of Organic Light-Emitting Diedes. J. Appl. Jhys. 2016, 119, 163102.

(35) Hertel, D., Meerholz, K. Triplet-Polaron Quenching in Conjugated Polymers. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 12075-12080.

(36) Chiang, C.-J.; Rimyonok, A.; Etherington, M. K.; Griffithe, G. C.; Jankus, V.; Turksoy, F.; Monkman, A. P. Ultrahigh Efficiency Placescent Single and Bi-Layer Organic Light Emitting Diodes: The Key Role of Triplet Fusion. Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 739–746.

(37) Jarkus, V.; Aydemir, M.; Dias, F. B.; Menkman, A. P. Generating Light from Upper Excited Triplet States: A Contribution to the Indirect Singlet Yield of a Polymer OLED, Helping to Exceed the 25% Singlet Exciton Limit. Adv. Sci. 2016, 3, 1500221.

(38) Gather, M. C.; Reineke, S. Recent Advances in Light Outcoupling from White Organic Light-Emitting Diodes. J. Photosics Eurgy 2015, 5, 057607.

(39) Zhao, X.-D.; Li, Y.-Q.; Xiang, H.-Y.; Zhang, Y.-B.; Chen, J.-D.; Xu, L.-H.; Tang, J.-X. Efficient Color-Stable Inverted White Organic Light-Emitting Diodes with Outcoupling-Enhanced ZnO Layer. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 2767–2775.

13. Ivaniuk, K., Cherpak, V., Stakhira, P., Baryshnikov, G., Minaev, B., Hotra, Z., Turyk, P., Zhydachevskii, Y., Volyniuk, D., Aksimentyeva, O., Penyukh, B., Lazauskas, A., Tamulevičius, S., Grazulevicius, J. V., & Ågren, H. (2017). BaZrO₃ perovskite nanoparticles as emissive material for organic/inorganic light-emitting diodes. hybrid Dyes and Pigments, 145. 399-403. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.020 (Scopus, **O1**). (результати представлені в розділі 5)

Dyes and Pigments 145 (2017) 109-403 Contents lists available at ScienceDirect Dyes and Pigments journal homepage: www.elsevier.com/locate/dyepig BaZrO₃ perovskite nanoparticles as emissive material for organic/ CrossMark

K. Ivaniuk *, V. Cherpak ^{A, h}, P. Stakhira *, G. Baryshnikov ^{C, d, *}, B. Minaev ^{C, d}, Z. Hotra ** P. Turyk ^a, Ya. Zhydachevskii ^{a, f}, D. Volyniuk ^g, O. Aksimentyeva ^h, B. Penyukh ^h, A. Lazauskas ⁱ, S. Tamulevićius ⁱ, J.V. Grazulevićius ^g, H. Ågren ^{d, j}

+ Leiv Polytechnic Netional University, S. Bundere 12, 79012 Leiv, Okraine

School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30322-6245, United States
 Bohdan (Manelnyroky National University, Shevchenka II, 10037 Chevkouy, Ukraine
 ⁴ Distatos of Theoretical Chemiatry and Bialogy, School of Biatechnology, RTM Royal Institute of Technology, 10697 Statisholes, Soenden

- ¹ Rescove University of Inchesing, Wincreingo Pola 2, Execute 15-853, Holand ¹ Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, AL Letnikov 32/45, 62-668 Warsow, Poland

inorganic hybrid light-emitting diodes

Institute of Nenatechnology, Spectruscopy and Quantum Chemistry, Siberian Federal University, Soubaday Pr. 79, 668041 Resunsyonsk, Russia

ARTICLE INFO

Article history Received 25 April 2017 Received in revised form 19 May 2017 Accepted 10 June 2017

ABSTRACT

In the present work we have demonstrated double-channel emission from organic exciptenes coupled to inorganic nanoparticles. The process is demonstrated by yellow-green emission in light-emitting diodes based on organic exciplenes hybridized with perovskite-type dispersed BaZrO₂ nanoparticles. Such double-channel emission provides a broadening of the electrohuminescence spectrum and a resultant vellow-green emission color of the device. We have realized an energy transfer from the excinences arranged by the interface between two organic layers and the spherical-shaped BaZrO₃ nanoparticles randomly deposited on the organic interface constructed of the tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine and 4.7-dinheavi-1.10-ohenarthroline molecules. The fabricated device exhibits a current efficiency value of 3.88 C d/A, maximum brightness of 3465 cd/m² (at 15 V), and external quantum efficiency of about 1.26%. In order to estimate the efficiency of the energy transfer from the exciplex to the 8a2rO1 nanoparticles we have applied the Förster model for the dipole-dipole energy transfer accounting for the mutual overlap of the exciplex emission spectrum and the absorption spectrum of the BaZrO₁ nanoparticles @ 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

During recent years hybrid organic-inorganic light-emitting devices (LEDs) based on quantum dots (QDs) and organic/inorganic hybrid perovskites have attracted great attention [1-3] along with pure organic (OLEDs) [4] and inorganic (LEDs) [5-7] devices. Such hybrid devices combine the main advantages of OLEDs, like flexibility and widescreen display, with the traditional LEDs which provide high brightness and narrow emission wavelengths that are tunable throughout the visible region. Among the hybrid organic/

* Convenceding author. Otvision of Theoretical Chemistry and Biology, School of Biotechnology, KTH Royal Institute of Technology, 10691 Stockholm, Sweden.

001010314 2012/06-000 0043-7208/0 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved. inorganic perovskite-type materials the CH3NH3PbI3 compound demonstrates the best emissive characteristics [1]. However, its practical implementation in LED technology is significantly limited by its environmental toxicity [8]. Moreover, one of the main challenges in optimizing the high-tech organic/inorganic LEDs is to find efficient ways for charge injection into the radiative core. This requires sophisticated multi-stage methods for the synthesis of organic/inorganic hybrid materials.

Structurally disordered semiconductors like perovskite titanates and zirconates can be even more efficient than the crystalline ones taking into account the cost of manufacturing [9]. Many of these solid-state substances provide highly efficient photoluminescence (PL) in the short-wavelength part of the visible spectrum at room temperature [10]. Barium zirconate is an alkaline-earth perovskite

⁸ Department of Polymer Chemistry and Technology, Rounas University of Technology, Robelen Henten 19, LT-50254 Kaurun, Lithuenio ⁹ Iyan Franke Lvir National University, M. Dragomonova 50, 79005 Lviv Ulevaine ¹ Institute of Materials Science, Raunas University of Technology, K. Berizusko St. 59, LTS/423 Kaurun, Lithuania

material which is very promising for such electroceramics [10–12]. The BaZrO₁ (BZO) semiconductor in doped and pure forms provides good thermal resistance and conductivity showing green-blue emission which has been explained by a structurally disordered vacancy [10,13]. This led us to the idea of using BZO as the emissive material in LEDs. While it is too difficult to activate directly the emission of BZO due to the high excitation energy (more than 4 eV), it is much easier to use a "sensitizer" to activate the BZO emission. One can consider this preferable that such a sensitizer should possess simultaneous co-emission together with the BZO emitter that provides a broadening of the electroluminescence (EL) spectrum and resultant yellow-green emission color of the device.

In the present work we propose to use the environment-friendly BZO perovskite ceramics as a quest green-emissive dopant for a host sample formed by a highly efficient blue exciplex at the interface of two organic species; namely, the tri (9-hexylcarbazol-3-yl)amine (TCTA) and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen) molecules [14,15]. It should be noted, that the exciplex-type OLEDs are characterized by the high values of the external quantum efficiency parameter due to the intramolecular intersystem crossing up-conversion from the non-luminescent triplet state to the fluorescent singlet state (thermally activated delayed fluorescence, TADF) that serves as a key for the high performance OLEDs [15-18]. It was shown recently that exciplexes can be used as the hosts for a highly efficient yellow and red fluorescent device [17,19,20] as well as for blue phosphorescent OLEDs [21]. In these cases an energy transfer from the exciplex to dopants was shown to be very efficient without energy loss [21]. The long-range exciplex emission has been observed recently in spatially separated electron-donating and electron-accepting molecules across the ultra-thick spacer lavers 1221.

2. Materials and instruments

The BaZrO₃ nano-powder (<50 nm particle size), tris(4carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TCTA) and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen) were purchased from Aldrich. In this work we have used the step-by-step technique for deposition of different organic layers and metal electrodes onto precleaned ITO-coated glass substrate under a vacuum of 10⁻⁵ Torr for fabrication of LEDs. For analysis of the surface by SEM, AFM and Raman spectroscopy techniques besides the ITO-coated glass substrate we used also the silicon substrates. Inorganic BZD interlayer was formed by the fast heating method of the BZO nanopowder in the Knudsen effusion cells up to temperature of 1600 °C.

In the present work we have fabricated light-emitting device of the following structure:

ITO/TCTA(30 nm)/BZO/Bphen (30 nm)/Ca (50 nm)/AI (200 nm) (device A).

We have used the technique of the step-by-step deposition of different organic layers on the metal electrodes. The pure organic layers of TCTA and Bphen were vacuum deposited as well, but the molecular mixture TCTA:Bphen (50:50) was spin-coated onto clean quartz substrate. Continuous film of BZO was prepared onto the clean quartz substrate by the usage of the same method for the photoluminescence study performance.

Since Ca metal is highly reactive and corrodes quickly in the ambient atmosphere, the Ca layer topped with 200 nm aluminum (Al) layer was used as the cathode. The active area of the obtained devices was 3 × 2 mm².

The density current-voltage and luminance-voltage characteristics were measured using a semiconductor parameter analyzer (HP 4145 A) in the air without passivation immediately after the formation of the device. The brightness measurements were performed using a calibrated photodiode [23]. The electroluminescence spectra were recorded with the Ocean Optics USB2000 spectrometer.

Photoluminescence spectra were recorded with the Edinburgh Instruments FLS980 spectrometer at room temperature using a low repetition rate µF920H Xenon Flash lamp as the excitation source. A Hitachi SU-70 scanning electron microscope was used for SEM studies. Room temperature exciplex spectrum and exciplex quantum yield of the solid films of the TCTA:BPhen mixtures were recorded utilizing the Edinburgh Instruments FLS980 spectrometer. For exciplex quantum yields measurements we use the integrated sphere calibrated with two standards quinine sulfate in 0.1 M H₂SO₄ and rodamine 6G in ethanol. A 450 W xenon lamp and a monochromator were used for the excitation of studied films at 350 nm. For these measurements, the solid films of the mixtures TCTA:BPhen (1:1) were prepared from THF solutions of the TCTA and BPhen by two-steps spin coating at 1500 rpm for 20 s and 2000 rpm for 120 s using a spincoater SPIN150 and drying at room temperature under Nitrogen atmosphere during 20 min.

3. Results and discussion

The PL spectrum of solid BZO film at room temperature is shown in Fig. 1. Three bands with maxima at 372 nm, 386 nm, 538 nm and a weak shoulder near 410 nm are observed (Fig. 1). This spectrum is similar to the known PL emission profile of BZO [10,11]; it is typical for a multiphonon and multilevel process for a system in which relaxation occurs by several paths, involving the participation of numerous states inside the band gap of the material. According to Refs. [24,25] this behavior is related to the structural disorder of BZO and confirms the presence of additional electronic levels in the forbidden band gap controlled by $[ZrO_5 \cdot V_0^*]$ – $[ZrO_6]$ complex clusters [24].

As follows from the SEM data (Fig. S1 a) the spherical-shape BZO nanoparticles (with the diameter less than 50 nm) are randomly located at the TCTA/Bphen interface within device A. XRD pattern for the for the same TCTA/BZO/Bphen system (Fig. S1 b) proves the presence of BZO crystal phase in a complete agreement with XRD data for the nanodispersed BZO powder described in literature [10,24]. The broad reflex at about $2\theta = 19^\circ$ typically corresponds to the amorphous phase of organic TCTA/Bphen substrate.

The electroluminescence spectrum of this device shown in Fig. 2 is characterized by two main emission bands at 490 and 540 nm. The shoulder at 490 nm (Fig. 2) corresponds to emission from the TCTA electromers as well as residual emission of the TCTA/BPhen interfacial exciplex; such assignment is supported by the absence of this band in the PL spectrum of TCTA film and by the occurrence of this band in the EL spectra of TCTA and TCTA/BPhen films (Fig. 3, pink curve and green curve, respectively).

The band with a maximum at 540 nm (Fig. 2) completely



Rg. 1. Photokuminescence spectrum of the pure continuous Ita2rO₂ solid film.



Fig. 3. PL spectra of the TCTA, liphen and TCTA/liphen blend solid films as well as IL spectra for TCTA and TCTA/liphen films.

coincides with the fluorescence spectrum of the B2D film and is responsible for the structural disorder of B2D nanoparticles [10,24]. The absence of the exciplex emission band (460 nm) in the hybrid device was somewhat unexpected [15] (Fig. 2), because such emission may occur even at large space separations between the exciplex-forming donor and acceptor molecules [22]. It is evident that in the present case we deal with quenching by energy transfer from the exciplex to the inorganic counterpart (Fig. 4). This is the first reported example of energy transfer between the exciplextype excited states and inorganic nanoparticles. However, the similar phenomenon of energy transfer between the exciplexes and organic acceptors has been described in Ref. [26] (unfortunately without theoretical interpretation).

In the present study we have utilized the classical Förster mechanism [27] for the estimation of energy transfer efficiency between the TCTA/Bphen excipiexes (donor) and the B2O nanoparticles (acceptor) via the nonradiative dipole-dipole coupling. Considering the fact that both donor and acceptor species possess energetically close blue and green fluorescence, respectively, and also taking into account that a significant overlap of electronic wave functions between the donor and acceptor is rather improbable, we have concluded that the Förster model of dipole-dipole energy transfer can be applied in this case [28].

According to the Förster theory, the rate constant k_{ET} for the energy transfer between the donor and acceptor can be given by the following equation [27,28].

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

where τ_D is the fluorescence lifetime for the free donor species (79.1 ns for the TCTA/Bphen exciplexes¹⁵), R is the distance between donor and acceptor, R₀ is the Förster radius (so-called critical



Fig. 4. Principle of the electroluminescence for the device A.



Fig. 5. Overlap integral between the absorption spectrum of a continuous B20 film and PL spectrum of the TCD4/liphen excipteese. The green area (in the orange square) corresponds to the overlap integral J. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



Fig. 6. Dependence of the Forster-type energy transfer efficiency on the distance between the interacting B2O and TCTA/Bphen species.

radius). The R_0^6 term can be estimated as follows:

$$R_0^6 = \frac{9 \times 10^3 Q_0 (\ln 10) k^2 J}{128 \pi^5 n^4 N_A},$$
 (2)

where Q_0 is the luminescence quantum yield of the donor species (in our case Q_0 for the TCTA/Bphen exciplex emission equals 7%), k^2 is the dipole orientation factor (2/3 for an arbitrary orientation of donor and acceptor species), n is the refractive index of the medium (assumed to be equal -1.5), N_A is Avogadro constant, and J is the overlap integral (Fig. 5) between the PL spectrum of the donor (TCTA/Bphen exciplex) and the absorption spectrum of the acceptor (BZO nanoparticles) which is equal to $9.2 \cdot 10^7$ nm⁴](M·cm).

The J integral has been calculated by the following equation:

401

K. Ivaniuk et al. / Dires and Plements 145 (2017) 399-403

The EL characteristics of the fabricated device A.								
Device A	Von	Max. Brightness	Max. Carrent	Max. Power	Max. External quantum efficiency (%)	1000 C d/m ²		
	(V)	(cd/m*)	efficiency (cd/A)	efficiency (Im/W)		Current efficiency (cd/ A)	Power efficiency (Im/ W)	External quantum efficiency (%)
ITO/TCTA/BZO interlayer/Bphen/Ca/ Al	6.60	3465	1.85	1.52	1.26	2.76	0.53	0.9

$$J = \int f_D(\lambda) r_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \qquad (3)$$

402

. . . .

where $f_D(\lambda)$ is the normalized donor emission spectrum, is the acceptor molar absorption coefficient. If we know the Förster radius we can estimate the efficiency of the Förster-type energy transfer varying the distance R between donor and acceptor counterparts:

$$E_{ET} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6}$$
(4)

Using Eqn. (2) we have calculated the Förster radius to be 3.1 Å for which the efficiency of energy transfer should be equal to 50% [28]. Varying the intermolecular distance in the range from 3.1 to 10 Å we observe a sharp increase of the rate constant and energy transfer efficiency with increasing R. As one can see from Fig. 6 the Förster-type energy transfer in the TCTA/Bphen - BZO system is the most efficient in the short range of donor-acceptor distances and varies from 50% (at R_0) to 17% (at R = 4 Å). At longer distances the energy transfer efficiency is very low (only 1% at 7 Å and 8-10-2% at 10 Å).

The most detrimental impact on EET originates certainly from the very low PL quantum yield of the TCTA/Bphen exciplexes. The change of PL quantum yield from 7% to 40% (for example) gives an increasing Förster radius, from 3.1 Å to 4 Å, and therefore Egrshould be higher at the large distances of 4-6 Å which correspond to the usual intermolecular separation between the organic exciplexes and guest molecules [18,23]. Therefore, this could be the possible pathway to improve the efficiency of energy transfer: to use the exciplexes with the higher values of PL quantum yield and also with the blue-shifted emission spectrum in order to increase the overlap integral between the absorption spectrum of BZO and the PL spectrum of the exciplex.

As follows from Table 1 and Fig. 52 the device exhibits the high current efficiency values of 3.88 cd/A with a maximum brightness of 3465 cd/m² (at 15 V), and external quantum efficiency of about 1.26%. The efficiency of the fabricated hybrid LED is not so high compared with other known exciplex-based OLEDs [16] or iridiumbased phosphorescent devises [21]; however, it corresponds to the efficiency level of typical fluorescent OLEDs. As we have mentioned earlier the possible strategy to increase the efficiency of such hybrid LED is the enhancement of the charge-transfer efficiency between the donor exciplex state and the accepting B2D nanoparticle by modulation of the critical distance between the interacting dipoles (in the framework of the Förster model). The Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) chromaticity coordinates (x, y) of the hybrid device A were found to be (0.33, 0.41), corresponding to yellow-green emission color (Figure S3).

4. Conclusions

Summing up, a hybrid organic/inorganic light emitting device

has been fabricated with step-by-step vacuum deposition. As emissive system we have used a blue TCTA/Bphen exiplex with the randomly allocated nanodispersed BaZrO₂ co-emitters deposited at the TCTA/Bphen interface. The fabricated device is characterized by a bright yellow-green electroluminescence which originates from the emission of the TCTA electromers and the BaZrO3 nanoparticles while the TCTA/Bphen exiplex emission remains unobserved. The dual emission phenomenon corresponds to energy transfer from the TCTA/Bphen exiplexes to the BaZrO₃ nanoparticles. This is the first example of energy transfer between the exciplexes and inorganic nanoparticles in LEDs. Applying the Förster model for the energy transfer we conclude that the main source of efficiency loss of the device is a very low photoluminescence quantum yield of the exciplex emission. As a result, the efficiency of energy transfer strongly decreases with the increase of the distance between the donor (TCTA/Bphen exiplex) and the acceptor (BaZrO₃) species. We believe that future development in the field of organic-inorganic LEDs will lead to new types of low-cost and non-toxic devices with simplified structures that could form the background to achieve commercial success of hybrid LEDs.

Acknowledgements

This research is supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine (project number 0115U000637), Carl Tryggers foundation (Grant No. CTS 16:536) and People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013 under REA grant agreement No 612670. This project has also received funding from the EU's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 641725

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at http:// dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.020.

References

- Zhao Y, Zhu K. Chem Soc Rev 2016;45:655–89.
 Sanchez RS, de la Fuente S, Suarez I, Muñoz-Matutano G, Martinez-Pastor JP.
- Mora-Sero I. Sci Adv 2016;2:e1501104.
- [3] Nurmikko A, Nat Nanotechnol 2015;10:1001-4.
- 4 Adachi C. Jpn J Appl Phys 2014;53:060101.
- 5 Lin CC, Meijerink A, Liu RS. J Phys Chem Lett 2016;7:495-503.
- [6] Mashford BS, Stevenson M, Popovic Z, Hamilton C, Zhou Z, Breen C, et al. Nat Phot 2013;7:407-12. [7] Jang HS, Yang H, Kim SW, Han JY, Lee SG, Jeon DY. Adv Mater 2008;20:
- 1595-702 8 Babayigit A, Thanh DD, Ethirajan A, Manca J, Muller M, Boyen HG, et al. Sci Rep.
- 2016-6:18721 Komphom C, Vittayakom N, Bongkarn T. Ferroelectrics 2016;491:44-53.
- [10] Cavalcante LS, Scrancoski JC, Expiriona JWM, Mastelaro VB, Michalowicz A, Pizani PS, et al. J Alloys Compd 2000;471:253–8.
 [11] Cavalcante S, Rout SK, Cavalcante LS, Sinha E, Li MS, Subramanian V, et al.
- Ceram Int 2012;38:2129-38. [12] Choudhury PE, Krupanidhi SB. J Appl Phys 2008; 104:114105.
- [13] Moreira ML, Gurgel MFC, Mambrini GP, Leite ER, Pizani PS, Varela JA, et al.

403

K. huniuk et al. / Dyn and Figments 145 (2017) 399-403

- J Phys Chem A 2008;112:8938-42.
- [14] Digit Chenn P, Janney LL, Janney C. Chen P, Duam Y. Appl Phys Express 2014;7: 002102.
- COSTIOL.
 COSTIOL.
 Chang T, Chu B, Li W, Su Z, Luo Y, et al. Organ Electron 2015;17:15-21.
 Constit R, Adachi C. Appl Phys. Lett 2012;101.023300.
 Hung W-Y, Chiang P-Y, Lin S-W, Tang W-C, Chen Y-T, Liu S-H, et al. ACS Appl Mater Interfaces 2016;8:4811-8.
 Cherpak V, Stakhira P, Minaev B, Baryshnikov G, Stromylo E, Heizhynskyy I, et al. ACS Appl Mater Interfaces 2015;7:1219-25.
 Mater Inf. Cherp SA, Yao SA, Shin M, Cherp LM, Wu GJ, et al. Adv. Dan Mater.
- [19] Lee J-H, Cheng S-H, Yoo S-J, Shin H, Chang J-H, Wu C-I, et al. Adv Fun Mater 2016;26:361 6.
- [20] Zhao H, Zhang T, Chu H, Li W, Su Z, Wu H, et al. Sci Rep 2015;5:10697.
 [21] Shin H, Lee S, Kim KH, Moon CK, Yoo SJ, Lee JH, et al. Adv Mater 2014;26: 4730-4.
- [22] Nakanotani H, Furukawa T, Morimoto K, Adachi C. Sci Adv 2016;2:e1501470. 23 Volyniak D, Cherpak V, Stakhira P, Minaev B, Baryshnikov G, Chapran M, et al.
- [24] votymuz U, Cherpak V, Statistira P, Minaev B, Baryshnikov G, Chapran M, et al. J Phys Chem C 2013;17:22538–44.
 [24] Aksimentyeva GI, Savchyn VP, Dyakonov VP, Piechota S, Horbenko Yu Yu, Opainych I Yu, et al. Mol Cryst Lig Crys 2014;590:15–42.
 [25] Cavalcante LS, Longo VM, Zampieri M, Expinosa JWM, Pizani PS, Sambrano JR, et al. J Appl Phys 2008;103:063527.
- [26] Kohary K. J Mater Sci Mater Electron 2009;20:510-4.
- [27] Clegg R. Förster resonance energy transfer—IRET: what is it, why do it, and how it's done. In: Gadella TWJ, editor. IRET and FUM techniques, vol. 33. Elsevier; 2009. p. 1–57.
- [28] Chen G, Damasco J, Qiu H, Shao W, Ohulchanskyy TY, Valle RR, et al. Nano Lett 2015(15:7400-7.

14. Skuodis, E., Tomkeviciene, A., Reghu, R., Peciulyte, L., Ivaniuk, K., Volyniuk, D., Bezvikonnyi, O., Bagdziunas, G., Gudeika, D., & Grazulevicius, J. V. (2017). OLEDs based on the emission of interface and bulk exciplexes formed by cyano-substituted carbazole derivative. Dyes and Pigments, 139, 795–807. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.016 (Scopus, Q1). (результати представлені в розділі 3)

Accepted Manuscript

OLEDs based on the emission of interface and bulk exciplexes formed by cyanosubstituted carbazole derivative

Eigirdas Skuodis, Ausra Tomkeviciene, Renji Reghu, Laura Peciulyte, Khrystyna Ivaniuk, Dmytro Volyniuk, Oleksandr Bezvikonnyi, Gintautas Bagdziunas, Dalius Gudeika, Juozas V. Grazulevicius

PII: S0143-7208(16)30839-7

DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.01.016

Reference: DYPI 5715

To appear in: Dyes and Pigments

Received Date: 27 September 2016 Revised Date: 19 December 2016 Accepted Date: 9 January 2017

Please cite this article as: Skuodis E, Tomkeviciene A, Reghu R, Peciulyte L, Ivaniuk K, Volyniuk D, Bezvikonnyi O, Bagdziunas G, Gudeika D, Grazulevicius JV, OLEDs based on the emission of interface and bulk exciplexes formed by cyano-substituted carbazole derivative, *Dyes and Pigments* (2017), doi: 10.1016/j.dyepig.2017.01.016.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.



OLEDs Based on the Emission of Interface and Bulk Exciplexes Formed by Cyano-Substituted Carbazole Derivative

Eigirdas Skuodis, Ausra Tomkeviciene, Renji Reghu, Laura Peciulyte, Khrystyna Ivaniuk, Dmytro Volyniuk, Oleksandr Bezvikonnyi, Gintautas Bagdziunas, Dalius Gudeika, Juozas V. Grazulevicius

Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Radvilenu Plentas 19, LT-50254 Kaunas, Lithuania; e-mail: juozas.grazulevicius@ktu.lt

Abstract: Four carbazol-9-yl and diphenylamino substituted 9-ethylcarbazole derivatives having cyano groups in the substituents were synthesized and characterized by the experimental and theoretical tools. Thermal, optical, photophysical and electrochemical properties were studied. The derivatives exhibited moderate thermal stability with 5 % weight loss temperatures exceeding 300°C. All the derivatives were found to be capable of glass formation with glass transition temperatures ranging from 77 to 111 °C. The optical band gaps of the solid samples were 2.84–3.38 eV. One of the derivatives was used for the preparation of blue non-doped emitting layer and as exciplex forming material for the fabrication of blue and yellow organic light emitting diodes with CIE color coordinates of (0.17, 0.28) and (0.40, 0.52), respectively. The electroluminescence of the yellow exciplexes based device resulted from the overlapping of sky blue bulk emission with photoluminescence quantum efficiency of 43.8% and orange interface exciplex emission with the efficiency of 3.84%. The fluorescent non-doped blue OLED exhibited maximum luminance of 2515 cd/m² and external quantum efficiency reaching of 2 %, while the yellow exciplex OLED exploiting the effect of thermally activated delayed fluorescence had maximum luminance of

6260 cd/m² and external quantum efficiency of 5.8 %. In addition, sky-blue and orange OLEDs with only one exciplex-based emitter were fabricated showing external quantum efficiencies of 4.2 and 3.2 %, respectively. This work provides background for the fabrication of efficient OLEDs combining advantages of both interface and bulk exciplex emissions (maximal internal quantum efficiency of 100%, provision of exelent charge balance in emitting layer, formation of the "active" planar pn heterojunctions).

Keywords: Carbazole, cyano groups, organic light emitting diode, exciplex, delayed fluorescence.

1. Introduction

Organic light-emitting diodes (OLEDs) based on thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters are promising devices for display and illumination technologies [1, 2]. Utilizing TADF emitters, maximum internal quantum efficiencies (100%) can be obtained in florescencent OLEDs by harvesting both singlet and triplet excitons through the reverse intersystem crossing (RISC) [3]. Possibility of the full harvesting of the both singlet and triplet excitons in organic materials for OLED applications was firstly discovered in heavy metal-based phosphorescent emitters [4]. However, TADF emitters are nowadays at the very forefront of materials science because of their advantages over phosphorescent emitters such as absence of rare and high cost heavy metals, wide range of emitting colors, environmental benignity ect [5]. Utilizing TADF emitters, all-color high-efficient OLEDs with maximal internal quantum efficiency (IQE) close to 100% and with maximal external quantum efficiency (EQE) close to 30% were recently develop [3,6]. Moreover, owing to strongly horizontally oriented emitting dipoles of TADF emitters that rises the optical outcoupling/extraction efficiency of OLEDs, maximal EQE of 37% was obtained without additional out-coupling [5]. Owing the spatial overlap between the highest occupied

molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) in materials containing electron donating and accepting units, the TADF can be obtained due to the negligibly small singlet–triplet energy splitting (ΔE_{ST}) which leads to up-conversion of the lowest excited triplet (T₁) states to the emissive singlet (S₁) state [5,7,8]. Appart from the molecular TADF emitters, the synthetizis of which usually is not trivial [6], TADF can be achieved in simple solid state mixtures of two donor and acceptor materials, forming exciplexes S₁ and T₁ states of which are very close what can lead to reverse intersystem crossing (RISC) [9,10]. Therefore, maximal IQE of 100% can also be achieved in OLEDs based on the exciplex emitters [11]. For achieving maximal IQE of 100%, exciplex systems having almost no any non-radiative processes of triplet exciplexes are required [11]. This challenge stimulates the search for new more effective TADF exciplexforming materials. In addition, exciplex forming molecular mixtures were proposed as efficient hosts for TADF and phosphorescent OLEDs with improved performance compared to that of the devices based on the conventional molecular bosts [12,13].

Exciplexes can be formed between two different molecules being in a single layer and in two different layers of depending on OLED architecture [14,15]. Both interface and bulk exciplexes were utilized as emitters or hosts in OLEDs [16,17,18]. The interface exciplexes can be utilized not only as TADF emitters but also as active planar pn heterojunctions, which dramatically reduce turnon voltage of OLEDs [19]. The interface exciplexes were shown to be more efficient hosts than bulk exciplexes for stable and efficient orange phosphorescence OLEDs with low efficiency roll-off and long lifetime [20]. Electroluminescence of OLEDs can also consit of the combination of interface exciplex emission and of monomer emission [21]. On the other hand, exploitation of bulk exciplexes enables to provide the charge balance in emitting layers of efficient exciplex-based OLEDs [22]. Thus previously reports on exciplex-based OLEDs disclose advantages of both interface and bulk exciplexes which were used separately in the devices.

In this work, we developed OLEDs based on both interface and bulk exciplex emission exploiting new carbazolyl substituted derivative containing cyano groups. The results obtained show that exploitation of of both interface and bulk exciplexes in OLED allows not only to increase its efficiency but also to change the color of electroluminescence. Since CIE chromaticity coordinates of electroluminescence of the known exciplex-based OLEDs are still far from the National Television System Committee (NTSC) color standards [23], this our finding can be useful for the monitoring of electroluminescence color. In order to estimate the applicability in OLEDs, the thermal, photophysical electrochemical and photoelectrical properties of the differently substituted carbazole based derivatives with electron-accepting cyano substitutes were studied. Exciplex-based TADF was identified for the molecular mixtures of the newly synthesized cyano substituted carbazole derivative with tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TCTA) and 4,4',4"-tris[3methylphenyl(phenyl)amino)triphenylamine (m-MTDATA). This finding allowed us to develop a new approach for the fabrication of effective OLEDs in wich both interface and bulk exciplexes were utilized as emitters. The approach is demonstrated with the example of yellow OLED showing maximum external quantum efficiency (η_{ex}) of 5.8 % which is higher than theoretically possible η_{ex} of fluorescence OLEDs. To our opinion, combinination of the advantages of both interface and bulk exciplex emissions, in the future, can lead to the considerable increase of efficiencies of exciplexbased OLEDs.

2. Experimental

2.1. Instrumentation

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded using *Bruker Avance III* [700 MHz (¹H), 175 MHz (¹³C)] spectrometer at room temperature. All the data are given as chemical shifts in δ (ppm), (CH₃)₄Si (TMS, 0 ppm) was used as an internal standard. Infrared (IR) spectra were recorded by *Perkin*

Elmer Spectrum BX II FT-IR System spectrometer. The spectra of the solid compounds were recorded using KBr pellets. Mass (MS) spectra were recorded on a Waters Acquity UPLC mass spectrometer. Melting points (m.p.) of the synthesized compounds were estimated using Electrothermal Mel-Temp melting point apparatus.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out in a nitrogen atmosphere with a DSC Q-2000 thermal analyser at a heating rate of 10 °C/min. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a TGA Q-50 aparatus in a nitrogen atmosphere at a heating rate 10 °C/min. Absorption spectra of the dilute tetrahydrofuran (THF) solutions were recorded on Perkin Elmer Lambda 35 spectrometer. Room and low (77K) temperature photoluminescence (PL) spectra of the synthesized compounds were investigated by FLS980 fluorescence spectrometer with TMS300 monochromators and a red cooled detector (Hamamatsu R928P). The standard light source for measuring of PL spectra was a 450 W xenon arc lamp. PL spectra of the samples were recovered at the excitation wavelength of 350 nm and the scan speed of 1 nm/s. For these measurements, the dilute solutions of the investigated compounds were prepared by dissolving them in a spectral grade THF at 10⁻⁵ M concentration. PL decay curves of the layers of the exciplex forming molecular mixtures and a PL intensity dependence on laser flux were recorded with the Edinburgh Instruments FLS980 spectrometer at room temperature using a PicoOuant LDH-D-C-375 laser (wavelength 374 nm) as the excitation source/Variable temperature liquid nitrogen cryostat (Optistat DN2) was used for the studies of photophysic properties of the samples at different temperatures under inert atmosphere (N₂).

The cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out by a three-electrode assembly cell from *Bio-Logic SAS* and a *micro-AUTOLAB Type III* potentiostat-galvanostat. The working electrode was a glassy carbon of 0.12 cm² surface although the reference electrode and the counter electrode were Ag/Ag⁺ 0.01 M and Pt wire respectively. The solutions with the concentration of 10⁻³ M of the compounds in argon-purged dichloromethane (Fluka) with 0.1M tetrabulthylammonium

hexafluorophosphate as electrolyte were used for the CV measurements. At the end of the measurements, ferrocene was added as internal reference.

The ionization potentials (IP_{EP}) of the films of the synthesized compounds were measured by the electron photoemission in air method as reported earlier [24, 25]. The samples for the measurements were prepared by dissolving compounds in THF and by casting on indium tin oxide (ITO) coated glass plates. The experimental setup consisted a deep UV deuterium light source ASBN-D130-CM, a CM110 1/8m monochromator, and an electrometer 6517B Keithley.

The charge carrier mobility (μ) measurements were carried by the time of flight method (TOF) [26, 27]. The sandwich-like cells (ITO/the synthesized compounds/Al) were fabricated for the measurements. The samples for TOF measurements were prepared by vacuum deposition of the compounds on a pre-cleaned glass/ITO substrate and the 60 nm aluminum top electrode. The thickness of the films was measured using method carrier extraction in linearly increasing voltage (CELIV) (ϵ --3) [28]. The charge carriers were generated at the layer surface by illumination with a pulsed Nd:YAG laser (EKSPLA NL300, a wavelength of 355 nm, pulse duration 3-6 ns). The transit time was determined from the kink point in the transient photocurrent curves. The transit time t_i with the applied bias (V) indicates the passage of holes through the entire thickness of the cell (d) and enables determination of the hole mobility as μ =d²/U⁴t. The experimental setup was as reported earlier consisting of a *Keithley 6517B* electrometer and a *Tektronix TDS 3052C* oscilloscope [29].

The electroluminescent devices were fabricated by means of vacuum deposition of organic semiconductor layers and metal electrodes onto pre-cleaned ITO coated glass substrate under vacuum of 10⁻⁶ Torr. The active area of the obtained devices was 6 mm². The density-voltage and luminance-voltage characteristics were measured using a *Keithley 6517B* electrometer and a *Keithley 2400C* sourcemeter in air without passivation immediately after the formation of the device. The brightness measurements were done using a calibrated photodiode [30, 31].

2.2. Materials

3-Amino-9-ethylcarbazole and 4-cyanophenyliodide were purchased from Sigma Aldrich, and were used without purification. 3-Iodocarbazole [32], 3,6-diiodocarbazole [32], 3-iodo-9-ethylcarbazole [33], 4-bromo-2⁻-nitrobiphenyl³⁴ 2-bromocarbazole³³ 2-bromo-9-ethylcarbazole,³⁵ 4,4⁻-dibromo-2nitrobiphenyl [36], 2,7-dibromocarbazole [33], and 2,7-dicyanocarbazole [37], were prepared according to the published procedures.

3-Cyano-9H-carbazole. 3-lodocarbazole (4.50 g, 15.4 mmol), copper (I) cyanide (2.79 g, 30.8 mmol) and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 50 ml) were mixed in a flask. The reaction mixture was heated at 155 °C under nitrogen atmosphere for 22 h. The reaction mixture was then cooled to room temperature and poured into a solution of cold water (500 ml), hydrochloric acid (80 ml) and FeCl₃ (16 g). The reaction mixture was heated at 80°C for 1 h, and then cooled to room temperature. The precipitate which had formed was filtered off. The product was crystallized from methanol and was obtained as light brown crystals (mp = 187–188 °C, lit.: 189–190 °C [38]) in 30% (0.89 g) yield.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 10.50 (s, 1H, NH), 7.33 (s, 1H, Ar), 6.87 (d, J = 7.7 Hz, 1H, Ar), 6.38 (d, J = 8.3 Hz, 1H, Ar), 6.26 (d, J = 8.4 Hz, 1H, Ar), 6.20 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Ar), 6.11 (t, J = 7.4 Hz, 1H, Ar), 5.88 (t, J = 7.3 Hz, 1H, Ar).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm):142.1, 140.7, 129.0, 127.4, 126.0, 123.0, 122.0, 121.4, 121.0, 120.3, 112.4, 112.0, 100.7.

3-Di(4-cyanophenyl)amino-9-ethylcarbazole (1) was obtained by an improved Ullman coupling reaction. 3-Amino-9-ethylcarbazole (0.7g, 3.3 mmol), 4-cyanophenyliodide (3 g, 13.2 mmol), powdered anhydrous potassium carbonate (5.46 g, 39.6 mmol), copper powder (1.47 g, 23 mmol), and 18-crown-6 (0.3 g) were refluxed in *o*-dichlorobenzene (*o*-DCB, 15 ml) under nitrogen atmosphere for 20 h. Then copper and inorganic salts were removed by filtration of the hot reaction mixture. The solvent was distilled under reduced pressure. The product was purified by silica gel

column chromatography using hexane/ethylacetate (20/1) as an eluent. The target compound was obtained as light brown crystals (fw = 412 g/mol, mp = 168-171 °C) in 32% (0.45 g) yield.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₅) δ (ppm): 8.15 (d, J = 7.8 Hz, 1H, Ar), 8.11 (s, 1H, Ar), 7.74 - 7.69

(m, 5H, Ar), 7.65 (d, J = 8.2 Hz, 1H, Ar), 7.48 (t, J = 8.3 Hz, 1H, Ar), 7.30 (dd, J = 8.6 Hz, 2.1 Hz,

1H, Ar), 7.21 - 7.14 (m, 5H, Ar), 4.47 (q, J = 7.1 Hz, 2H, NCH2), 1.35 (t, J = 7.Hz, 3H, CH3).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 150.9, 140.6, 138.6, 136.2, 134.1, 133.4, 128.5, 126.8,

126.4, 124.0, 122.3, 121.3, 120.8, 119.6, 111.4, 109.8, 104.1, 37.1 (NCH2), 13.8 (CH3).

MS (ESI) m/z (%) = 411 (M⁺-H, 100).

IR v_{max} in cm⁻¹ (KBr): (C-H Ar) 3046; (C-H Al) 2975; (-C=N) 2219; (C=C Ar) 1592, 1498; (C-H Ar) 747.

3-(3-Cyanocarbazol-9-yl)-9-ethylcarbazole (2) was prepared according to the procedure similar to that described for the synthesis of 1. 3-Iodo-9-ethylcarbazole (0.72 g, 2.25 mmol), 3-cyanocarbazole (0.3 g, 1.5 mmol), K₂CO₁ (0.62 g, 4.5 mmol), Cu (0.19 g, 3 mmol), 18-crown-6 (0.04g), and 10 ml of *o*-DCB were used. The reaction mixture was refluxed under nitrogen atmosphere for 24 h. The product was purified by silica gel column chromatography using hexane/ethylacetate (10/1) as an eluent. The target compound was obtained as yellow crystals (fw = 385 g/mol, mp = 214–216 °C) in 78% (0.45 g) yield.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.50 (s, 1H, Ar), 8.23 – 8.21 (m, 2H, Ar), 8,11 (d, J = 7.8 Hz, 1H, Ar), 7.67 – 7.64 (m, 2H, Ar), 7.60 – 7.48 (m, 4H, Ar), 7.42 – 7.38 (m, 3H, Ar), 7.31 (t, J = 8.0 Hz, 1H, Ar), 4.52 (q, J = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 1.57 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 143.6, 142.8, 140.7, 139.5, 129.1, 127.4, 127.3, 126.7, 125.3, 124.8, 124.0, 123.2, 123.0, 122.4, 122.0, 120.9, 119.6, 119.5, 110.7, 110.6, 109.7, 108.9, 102.2, 37.9 (NCH₂), 13.9 (CH₃).

MS (ES1) m/z (%) = 386 (M⁺+H, 30).

IR v_{max} in cm⁻¹ (KBr): (C–H Ar) 3047; (C–H Al) 2972, 2929; (–C=N) 2214; (C=C Ar) 1595, 1472; (C–H Ar) 807, 747.

2-(3-Cyanocarbazol-9-yl)-9-ethylcarbazole (3). To a dry, three-necked round flask 2-bromo-9ethylcarbazole (1 g, 3.6 mmol), 3-cyano-9H-carbazole (1.04 g, 5.4 mmol), t-BuOK (2 g, 18 mmol), CuI (1.4 g, 7.2 mmol), 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione (TMHDO, 0.4 ml), and anhydrous DMF (20 mL) were charged. The mixture was degassed and refluxed under nitrogen atmosphere for 24 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was poured into water, extracted with ethyl acetate, washed with 3 N HCI and water. After being dried over Na₂SO₄ and filtered, the solvent was removed and the crude product was purified by silica gel column chromatography using hexane/tetrahydrofuran (9/1) as an eluent. The product was crystallized from methanol and was obtained as yellowish crystals (fw = 385 g/mol, mp = 187–188 °C) in 47% (0.65 g) yield.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.39 (s, 1H, Ar), 8.21 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar), 8.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, Ar), 7.56 (dd, *J*=8.5, 1.5 Hz, 1H, Ar), 7.48 – 7.37 (m, 6H, Ar), 7.30 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, Ar), 7.24 (m, 2H, Ar), 4.29 (q, *J*=7.2 Hz, 2H, NCH₂), 1.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃).

¹¹C NMR (176 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 142.1, 141.2, 139.7, 139.5, 132.8, 128.2, 126.4, 125.4, 124.3, 122.4, 122.0, 121.4, 121.1, 120.7, 120.1, 119.7, 119.6, 119.5, 118.6, 116.8, 109.7, 109.5, 107.8, 106.2, 101.5, 36.8 (NCH₂), 12.8 (CH₃).

MS (ESI) m/z (%) = 386 (M+H, 100).

IR v_{max} in cm⁻¹ (KBr): (C-H Ar) 3060; (C-H Al) 2972, 2932; (-C=N) 2220; (C=C Ar) 1597; (C-H Ar) 810, 739.

3-(2,7-Dicyanocarbazol-9-yl)-9-ethylcarbazole (4) was prepared according to the procedure similar to that described for the synthesis of 1. 3-lodo-9-ethylcarbazole (2.2 g, 6.9 mmol), 2,7-dicyanocarbazole (1.5 g, 6.9 mmol), K₂CO₃ (7.62 g, 55.2 mmol), Cu (1.75 g, 27.6 mmol), 18-crown-

6 (0.73g), and 30 ml of *o*-DCB were used. Reaction mixture was refluxed under nitrogen atmosphere for 72 h. The product was purified by silica gel column chromatography using hexane/tetrahydrofuran (9/1) as an eluent. The target compound was obtained as greenish crystals (fw = 410 g/mol, mp = 270–272 °C) in 20% (0.55 g) yield.

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.17 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar), 8.08 (s, 1H, Ar), 8.00 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar), 7.60 (s, 2H, Ar), 7.56 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, Ar), 7.50 – 7.46 (m, 3H, Ar), 7.45 – 7.40 (m, 2H, Ar), 7.20 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ar), 4.41 (q, *J* = 7.5 Hz, 1H, NC<u>H</u>₂), 1.46 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, C<u>H</u>₃). ¹³C NMR (176 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 141.1, 139.7, 138.7, 125.9, 125.1, 124.0, 123.4, 123.2, 122.4, 121.1, 120.9, 119.8, 118.7, 118.4, 113.9, 109.4, 109.0, 108.0, 36.9 (NCH₂), 12.9 (CH₃).

MS (ESI) m/z (%) = 411 (M⁺+H, 35).

IR v_{max} in cm⁻¹ (KBr): (C-H Ar) 3053; (C-H Al) 2978; 2924; (-C=N) 2227; (C=C Ar) 1496; (C-H Ar) 806.

3. Results and Discussion

3.1. Synthesis

Compounds 1–4 were synthesised as shown in Scheme 1 by Ullmann C-N coupling reaction. The chemical structures of the synthesized compounds were confirmed by ¹H and ¹³C NMR, IR spectroscopies, and mass spectrometry.



Scheme 1. Synthesis of compounds 1-4.

3.2. Thermal properties

The behavior under heating of the synthesized compounds was studied by DSC and TGA under nitrogen amosphere. The values of the glass transition temperatures (T_g), melting points (T_m), and temperatures at which 5% loss of mass was observed (T_{ID}) are summarized in Table 1. All the synthesized compounds demonstrated high thermal stability. The values of T_{ID} were found to be higher than 300 °C, as confirmed by TGA with a heating rate of 10 °C/min. The highest T_{ID} was observed for dicyanocarbazolyl substituted compound 4 (359 °C).

All the synthesized compounds (1-4) were obtained as crystalline substances. However, they readily formed glasses when their melt samples were cooled down. For the illustration of above stated the DSC curves of compound 2 are shown in Fig. 1. In the first DSC heating scan, compound 2 showed

endothermic melting signal at 224 °C. The compound formed glass upon cooling from the melt. In the following heating scan, compound 2 showed glass transitions at 79 °C.



Figure 1. DSC curves of 2 (scan rate 10 °C/min, N2 atmosphere).

The glass transition temperatures of the synthesized carbazole compounds depended upon the nature and positions of the substituents. Dicyanodiphenylamino-substituted derivative 1 exhibited lower T_g than dicyanocarbazolyl substituted compound 4, apparently, due to the higher flexibility of diphenylamino moiety. Compound 3 having 3-cyanocarbazolyl group at C-2 position of 9ethylcarbazole moiety ehibited higher T_g by 14 °C than its isomer (2) having the same substituent at C-3 position of 9-ethylcarbaole moiety.

Compounds	T _m ^a °C	T _{go} a oC	T _{ID} , ^b ℃
1 7	176	77	333
2	224	79	302
3	191	93	320
4	261	111	359

Table 1. Thermal characteristics of compounds 1-4.

^a Determined by DSC, scan rate 10 °C/min, N₂ atmosphere.
^b 5 % weight loss determined by TGA, heating rate 10 °C/min, N₂ atmosphere.

3.3. Theoretical calculations

The structures of compounds I-4 were optimizated and the values of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies were estimated by the density functional theory (DFT) with the B3LYP energy functional and the 6-31G(d,p) basis set in vacuum. The calculations were done using Spartan'14 programme [39]. The theoretical structures and HOMO – LUMO values of compounds 1-4 are given in Figure 2.




Figure 2. Theoretical structures and HOMO - LUMO values of compounds 1-4.

The DFT calculations revealed that HOMO are distributed mostly over the both carbazole moieties for 2–4 and over the carbazole and cyano substituted diphenylamino moiety for 1. The theoretical HOMO values range from -5.80 to -5.50 eV. These values are in good agreement with the experimental data (Table 5). The dihedral angles between the carbazole chromophores of compounds 2–4 were calculated to be 54–58°. These dihedral angles are insufficient for the spatial separation of the HOMO and LUMO orbitals on the donor and acceptor moieties. The similar theoretic results were earlier reported for 9-ethyl-9*H*-3,9'-bicarbazole [40], LUMO of compounds 1 and 4 having two cyano groups were found to be localized on the cyano substituted carbazole or diphenylamino moieties. However, for compounds 2 and 3 with one cyano group the LUMO is localized on the N-ethyl substituted carbazole moiety.

3.4. Photophysical properties

UV-vis spectra of 10⁻⁴ M solutions of compounds 1–4 in THF are shown in Figure 3A while those of the thin films are depicted in Figure 3B. The optical characteristics are summarized in Table 2. The absorption spectra of the solid films of the synthesized compounds 1–4 showed small red shifts of 5–12 nm with respect of those of dilute THF solutions. Using the edge wavelengths of the absorption bands, the optical band gaps (E_g^{apr}) were estimated for the synthesized compounds 1–4.

The optical band gaps of the solid samples of the synthesized compounds except 3 were found to be shorter than those of the dilute solutions, apparently, due to the enhanced intermolecular interactions.



Figure 3. UV-vis absorbtion spectra of the dilute solutions (A) and of neat films (B) of the synthesized compounds 1–4.

PL quantum yields were estimated for the dilute solutions and for the neat films of the compounds. The data are summarized in Table 2 The highest PL quantum yields were observed for the solution and the neat film of compound 4. Cyanocarbazolyl-substituted carbazoles 2–4 showed considerable decrease of PL quantum yields in the solid state as compared to those of the solutions. In contrast, PL quantum yield of the solid sample of dicyanophenylamino substituted carbazole 1 was found to be comparable with that of the dilute solution. As dicyanophenylamino substituted compound 1 has more freedome for the rotation of N-C bonds compared with cyanocarbazolyl-substituted compounds 2-4, such PL quantum yield of 1 in the solid state can aperently be explained by aggregation-induced emission enhancemenn [41].

Compound	Dilute soluti	ion			Thin film					
	$UV:\;\lambda_{edge_3}$	E_{g}^{apr} ,	$\lambda_{max,PL_{2}}$	Φ_{PL_2}	$UV{:}\lambda_{edge},$	E_{g}^{apr} ,	$\lambda_{max,PL},$	$\Phi_{\text{PL}_{2}}$		
	nm	eV	nm	%	nm	eV	nm	%		
1	392	3.16	480	14.80	404	3.07	457	14.28		
2	364	3.40	385	24.46	374	3.32	392	5.20		
3	404	3.07	374	32.65	415	2.99	378, 494°	<1		
4	357	3.47	480	49.87	362	3.43	475	26.41		

Table 2. Photophysical properties of 10⁻⁵ M THF solutions and thin films of 1-4.

shoulder

To study possibility of the TADF effect for the synthesized compounds, the phosphorescence spectra of the THF solutions of 1-4 were recodered (Figure 4A). The phosphorescence was excited by UV radiation of 300 nm for all the samples. The singlet (S1), triplet (T1) energies and singlettriplet energy splittings (ΔE_{ST}) observed for compounds 1-4 are summarized in Table 3. The values of S1 and T1 of 1-4 were determined from the onsets of the fluorescence and phosphorescence spectra, respectively. It is possible to predict that compounds 1-4 can be utilized as functional materials for efficient visible color OLEDs due to the high values of T1 (2.76-3.02 eV). TADF can be predicted for compound 4 because of the low ΔE_{ST} value (0.16 eV). To prove this assumption we additionally recorded PL spectrum of the solution compound 4 after elimination of oxygen. The intensity of PL of the degassed THF solution of 4 was found to be by ca. two times higher than that of the non-degassed THF solution (Figure 4B). The PL decay curves of both degassed and nondegassed THF solutions of 4 showed the monoexponential character (Figure 4C). The PL life time of 21.7 ns of degassed THF solution was found to be longer than that of the non-degassed solution (12.9 ns). Despite of the increase of the PL intensity and PL life time of the solution of 4 after purging it with the inert gass, TADF component was not observed in the PL decay curve (Figure 4C, insert). It is usually are observed in the us range or even ms range and it has double exponential

character including prompt and delay fluorescence [42]. The increase of the PL intensity and PL life time of 4 upon elimination of oxygen was apparently observed due to the triplet-triplet annihilation that is caused by the intersystem [43].

	1	2	3	4
Singlet state energy (S1), eV	3.26	3.41	3.49	2.92
Triplet state energy (T1), eV	2.79	3.02	2.93	2.76
Singlet-triplet energy splitting (ΔE_{ST}), eV	0.47	0.39	0.56	0.16

Table 3. Singlet and triplet energies of compounds 1-41

1 Estimated for 1075 M THF solutions





Figure 4. Phosphorescence spectra of the solutions of compounds 1-4 in THF (10⁻⁵ M) recorded at 77 K (A); photoluminescence spectra of 4 in degassed and non-degassed THF solutions (B); and normalized photoluminescence decay curves of the solution of 4 in THF before and after degassing (C).

The colour coordinates were calculated from PL spectra of neat films according to CIE recommendations [44]. The emission of the film of 2 was in the range of blue colour while derivatives 1, 3 and 4 showed blue sky emission (Table 4).

Derivative	х	Y
1	0.218	0.342
2	0.188	0.163
3	0.205	0.263
4	0.181	0.306

Table 4. CIE colour coordinates of PL of the films of 1-4.

3.5. Eelectrochemical properties and ionization potentials

Electrochemical properties of the solutions of the synthesized compounds 1–4 in dichloromethane with 0.1 M tetrabulthylammonium hexafluorophosphate as supporting electrolyte were studied by the cyclic voltammetry (CV) using Ag/AgNO₃ as the reference electrode and a Pt wire counter electrode. Taking 4.8 eV as the ionization potential (IP_{CV}) value for the ferrocene redox system related to the vacuum level, the IP_{CV} and electron affinity (EA_{CV}) values of compounds 1–4 were estimated. The electrochemical characteristics are summarized in Table 5.

The CV curves of compounds 2 and 4 are shown in Figure 5 All the synthesized compounds showed the oxidation waves up to ca 2 V. The oxidation was found to be reversible only for dicyanodiphenylamino substituted carbazole derivative 1. The cyanocarbazolyl substituted carbazole compounds 2–4, having unsubstituted reactive C-6 or C-3 and C-6positions of carbazole rings showed irreversible oxidation. Irreversible oxidation of 2–4 was followed by coupling of carbazole radical cations because of the higher electron spin density at C-3 and C-6 positions [45] and formation of new carbazole-containing componds [46]. No reduction potentials were recorded for the samples of compounds 2 and 3 containing single cyano groups, while compounds 1 and 4 having two cyano groups showed reduction potentials ranging from -2.07 V to -1.97 V.



Figure 5. Cyclic voltammograms of argon-purged dichloromethane solutions of 2 and 4 (scan rate 50 mV/s).

An important characteristic of electronically active compounds intended for the application in optoelectronic devices is ionization potential (IP), which characterizes the electron releasing work under illumination. The IP_{CV} values deduced from the onset redox potentials ranged in a small window (5.34–5.69 eV). The values of the ionization potentials (IP_{EP}) of the solid samples of compounds 1–4 were estimated by electron photoemission spectrometry. The spectra are shown in Figure 6 and the results are collected in Table 5.



Figure 6. Photoelectron emission spectra of the layers of 1-4.

The IP_{EP} of the layers of compounds 1–4 range from 5.58 to 5.75 eV, indicating good air stability for these materials. While the range IP_{CV} values are generally a little smaller than those estimated by the photoemission spectrometry, both methods provide the same trend.

	Ecol ,	East,	IP _{CV} , ⁹	EA _{CV} ,	$E_g^{elc,c}$	Egor, d	IP _{EP} , ^e
	v	v	eV	eV	eV	eV	eV
1	-2.07	0.54	5.34	-2.73	2.61	2.98	5.60
2	Not fixed	0.84	5.64	-	~	2.84	5.63
3	Not fixed	0.89	5.69	- /	~	3.22	5.75
4	-1.97	0.77	5.57	-2.83	2,74	3.38	5.58

Table 5. Electrochemical characteristics of derivatives 1-4.

^a E_{red}^{onurr} and E_{ox}^{onurr} are measured vs. ferrocene/ferrocenium. ^b Ionization potentials and electron affinities estimated according to $IP_{CV} = (E_{ox}^{onurr} + 4.8)$. $EA_{CV} = (E_{red}^{onurr} + 4.8)$ (where, E_{ox}^{onurr} and E_{red}^{onurr} are the onset reduction and oxidation potentials versus the Fc/Fc⁺). ^c $E_{g}^{otc} = IP_{CV} - EA_{CV}$, where E_{g}^{otc} is the electrochemical band gap. ^d The optical band gap of the solid samples of the compounds estimated from the onset wavelength of optical absorption spectra according to the formula: $E_{g}^{opt} = 1240/\lambda_{edge}$, in which the λ_{edge} is the onset value of absorption spectrum in long wave direction. ^c Established from photoelectron emission spectra.

3.6. Charge-transporting properties

Charge-transporting properties of the synthesized compounds 1–4 were studied by the time of flight (TOF) method. The TOF transients for holes of a thin layer of 1 are shown in Figure 7A. The dispersive hole transport was observed for the layer of compound 1. The transit times practically were not observed in the linear plots; however, they were well seen on log-log plots. Much more dispersive hole transport was found for compound 2 and 4. As an example, the TOF transients for a

thin layer of 4 were ploted in Figure 7B. The similar transients were observed for the layer of the compound 2. The transit times for holes of compound 3 were not found due to the strong dispersity. Despite of the bipolar (donor-acceptor) nature of compounds 1–4 the transit times for electrons were not recognized.



Figure 7. Time of flight transients for holes in thin layers of compounds 1 (A) and 4 (B). The insets show transient curves in the linear plots.

The dependencies of the hole drift mobilities on the square root of electric field for compounds 1, 2 and 4 are shown in Figure 8. The obtained hole mobility (μ) value for dicyanocarbazolyl substituted carbazole compound 4 was found to be 2 orders of magnitude higher than that for dicyanodiphenylamino substituted carbazole derivative 1. The value of μ of 4 was found to be 2.33×10^{-4} cm²/Vs, whereas μ of 7.67×10^{-6} cm²/Vs was observed for compound 1 at electrif field of 6.4×10^{5} V/cm. Hole mobilities of the layer of compound 2 were found to be only slightly lower than those of the layer of compound 4. This observation shows that the number of cyano groups practically does not affect hole mobility. The inferior hole-transporting properties of dicyanodiphenylamino substituted carbazole derivative 1 compared to those of dicyanocarbazolyl substituted carbazole compounds 2 and 4 can apparently be explained by the volume effects in the

solid state layer due to the enhanced non-planarity of the molecules of 1 relative to those of 2 and 4. Hole mobility of 1 is lower than that of many other carbazole derivatives [47, 48, 49]. The molecules of 1 are apparently completely disordered in the solid state layer because of the nonplanar molecular structure.



Figure 8. Hole drift mobilities as a function of E112 for the layers of 1, 2 and 4.

3.7. Device fabrication and characterization

The relatively high PL quantum yield, suitable hole mobility and energy levels of compound 4 showed that this compound could be promissing as an emitter for the application in OLEDs. The devices were fabricated by step-by-step deposition or co-deposition of the different layers. MoO₃ or 4,4',4"-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA) were used for the preparation of hole-(injecting) transporting layer [50]. Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TCTA) was utilized as the host, and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen) was used for the deposition of electron-transporting layer. The layer of indium tin oxide (ITO) was used as anode, and that of Ca:AI was used as cathode. The structures of devices **A** and **B** were as follows: **A**: ITO/MoO₃/4/Bphen/Ca:AI; **B**: ITO/m-MTDATA/TCTA:4/Bphen/Ca:AI.

Electroluminescence (EL) spectra of the devices A and B are depicted in Figure 9A. The device A exhibited blue EL. The EL spectrum was very similar to PL spectrum of the solid film of 4. The device A showed rather low efficiency. The reason of low efficiency of device A was poor hole injection in the emission layer. Therefore, the hole-transporting layer of m-MTDATA and TCTA as the host of emitting layer were introduced into the structure of device B (Figure 10). Surprisingly, this device exhibited yellow luminescence (Figure 9A). To explain the experimental results, PL spectra of the layers of the molecular mixtures TCTA:4 and m-MTDATA:4 were recorded. Although the PL spectra of solid films of the pure materials 4, TCTA, and m-MTDATA appear in blue region, the molecular mixtures TCTA:4 and m-MTDATA:4 exhibited sky blue and orange PL respectively (Figure 9A). This observation can be explained by the formation of exciplexes of the derivative 4 with TCTA and m-MTDATA. Different emission colours of exciplexes TCTA:4 and m-MTDATA:4 can be explained utilazing equation $hv_{ex}^{max} \simeq I_F^D - E_A^A - E_C$ for exciplex emission maximum, where I_P^D is the ionization potential of the donor, E_A^A is the electron affinity of the acceptor, and E_C is the electron-hole Coulombic attraction energy (0.35 eV is a typical value for the e-h binding energy in organic materials) [15]. Indeed, the values of $hv_{ex}^{max}(TCTA; 4) \simeq 2.49 \text{ eV}$ and $hv_{ex}^{max}(m - MTDATA; 4) \simeq 1.89 \text{ eV}$ are in good agreement with the emission maxima at 490 nm (2.53 eV) and 584 nm (2.12 eV) of the molecular mixtures TCTA:4 and m-MTDATA:4. The differences between the calculated and measured values could be due the bending of HOMO, LUMO levels at the donor-acceptor interface [51] and to the lack of exact e-h binding energies. As it was expected for exciplex emission, PL decay transients for the molecular mixtures TCTA:4 and m-MTDATA:4 were observed in the range up to microseconds (Figure 9B). Such PL decay transients can not be atributed to the emission of 4 which was observed in the ns range (Figure 4C). The PL decay curves of the the solid layers of the mixtures TCTA:4 and m-MTDATA:4 could be adequately described (χ^2 =1.173 and 1.289, respectively) by the double exponential law A+B1exp(-

t/t1)+B2exp(-t/t2). The PL lifetimes of 45 ns and 56 ns respectively are apparently related to exciplex emission, while the lifetimes of 193 ns and 305 ns can be explaned by TADF effect of exciplexes due to the reverse intersystem crossing (RISC) from singlet to triplet state [52, 53]. RISC can occur due to the small singlet-triplet energy splitting (ΔE_{ST}) of exciplex, wich was found to be of 0.05 eV for TCTA:4. Figure 9C depicts PL spectra of the molecular mixture TCTA:4 at the different temperatures. The curves were recorded without delays imediately after excitation. PL decay curves of the layer of the molecular mixture TCTA:4 recorded at the different temperatures are shown in the insert of Figure 9C. They show two decay components displaying that PL spectra of the TCTA:4 exciplex included the weak prompt fluorescence and strong phosphorescence at low temperatures while at room temperature the PL spectra consisted of prompt and delay fluorescence. The presence of two decay components with the similar character was previously observed for the exciplexes exhibitting TADF effect [52, 54]. To prove the asumption that the long-lived components of the PL decay curves of the layers of the mixtures TCTA:4 and MTDATA:4 appeared due to the TADF effect of the exciplexes, PL intensity dependences of the molecular mixtures TCTA:4 and m-MTDATA:4 on the laser flux were recorded (Figure 9D). The linear dependence with slope of ca. 1 of PL intensity on laser flux was observed for the studied mixtures TCTA:4 and MTDATA:4. This observation shows that exciplex TADF effect is responsible for the long-lived PL components of the molecular mixtures [55].





Figure 9. (A) EL spectra of devices A and B recorded at 10V and PL spectra of the layers of the mixtures TCTA:4 and m-MTDATA:4; (B) normalized photoluminescence decay curves of the solid films of the molecular mixtures; (C) PL spectra and PL decay curves (insert) of the layer of the molecular mixture TCTA:4, and (D) TCTA:4 and MTDATA:4 PL intensity dependencies on laser flux,

The EL spectrum of the device **B** shown in Figure 9A does not coincided with the PL spectra of the layers of the mixtures TCTA:**4** and m-MTDATA:**4**. The possible explanation of this observation could be that the EL spectrum of the device **B** was a obination of exciplex emissions of both TCTA:**4** and m-MTDATA:**4** (Figure 10). The exciplex emission of TCTA:**4** (PLQY = 43.8 %) was more efficient than the exciplex emission of m-MTDATA:**4** (PLQY = 3.84 %). However, the energy of EL of the device **B** is close to that of the exciplex PL of m-MTDATA:**4** (Figure 9A). This observation can apparently be explained by the energy transfer from the exciplex TCTA:**4** to the exciplex m-MTDATA:**4** (Figure 10).



Figure 10. The energy diagram of the device B, and locations of interface m-MTDATA:4 and bulk TCTA:4 exciplexes (top). Singlet and triplet energy levels of m-MTDATA, 4, TCTA, and the

resultant exciplexes m-MTDATA:4 and TCTA:4 (bottom). Singlet and triplet energy levels are marked by blue and pink colors, respectively.

To support our assumption on the energy transfer from the bulk exciplex TCTA:4 to the interface exciplex m-MTDATA:4 in device B, we carried out the additional experiments regarding the fabrication and characterization of exsiplex-based OLEDs formed only with m-MTDATA:4 and TCTA:4 as emitters. We have fabricated new OLEDs (devices C and D) the structures of which were as follows: ITO/m-MTDATA/TCTA/TCTA:4/4/Bphen/Ca:Al (device C) and ITO/m-MTDATA/m-MTDATA:4/4/Bphen/Ca:Al. To avoid formation of exciplexes except for the needed one, non-doped layers of TCTA and/or 4 were included into the structures of the devices C and D.

Figure 11 shows that the EL spectra of these devices recorded at the different applied voltages are similar to the PL spectra of the molecular mixtures TCTA:4 and m-MTDATA:4 which exhibited sky blue and orange PL respectively (Figure 9A and 11). The maximum intensity of EL spectrum for device C (at ca. 490 nm) was observed at the same wavelength as that of PL spectrum of the molecular mixture TCTA:4 (Figure 11). The maximum of EL spectrum observed for device D at ca. 598 nm was shifted to the low energy region by 14 nm compared to that of the PL spectrum of the molecular mixture m-MTDATA:4 apparently due to the different excitations involved (optical/electrical). Such blue shift of EL spectrum compared to the solid-state PL spectrum of the exciplex emitter was earlier reported and was explained by the enhancement of the delayed fluorescence by the electrical excitation of the exciplex emission [56]. In contrast, the intensity maximum of EL spectrum for device B observed at ca. 560 nm was shifted to the high energy region by 38 nm compared to that of device D. This observation shows that the mechanism of EL of device B (Figure 11) is different. Most probably, it is the energy transfer from the bulk exciplex TCTA:4 to the interface exciplex m-MTDATA:4 in the device B since the shapes of EL spectra of both devices

B and D on the m-MTDATA:4 exciplex are also very similar. In addition, lower maximum external quantum efficiencies of 4.2 and 3.2 % observed for devices C and D were lower than that of device B (5.8%) (Table 6). This result also indicates that energy transfer occurs in device B leading to the change of EL colour and to the enhancement of external quantum efficiency. The output characteristics of sky-blue and orange exciplex-based OLEDs are additionally presented in Figures 12 and 13 and included in Table 6.



Figure 11. PL spectrum of the solid film of the molecular mixtures TCTA:4 and m-MTDATA:4 vs. EL spectra of device B as well as of devices C, and D (recorded at applied voltages from 4 to 10 V).

As shown in Figure 12, devices **A** and **B** exhibited low turn-on voltages (V_{on}) of 3.5 and 4.5 V, respectively. The low turn-on voltages could be ascribed to the effective hole injection due to suitable HOMO energy level of the derivative **4**. Figure 12 also shows current density-voltage-luminance curves of the devices **A** and **B**. The maximum luminance of device **A** did not reach 3000 cd/m² while that of the device **B** was over 6000 cd/m². The brightness of device **B** was also much higher than that of the device **A**. This observation can apparently be explained by the higher hole

mobility of TCTA relative to that of derivative 4. One more reason of the poor performance of device A might be unbalanced hole and electron mobilities in the emitting layer of 4. The balanced hole and electron mobilities are of extreme importance for the materials of emitting layers [57].



Figure 12. Current density-voltage-brightness characteristics of the studied devices.

External quantum efficiency (EQE)-current density curves for OLEDs A and B are shown in Figure 13. The characteristics of the devices are summarized in Table 6. The device B exhibited much higher maximum EQE than the device A at the same luminance. The maximum quantum efficiencies of 2.0 and 5.8% were observed for devices A and B, respectively. The CIE color coordinates were calculated to be (0.17, 0.28) and (0.40, 0.52) for devices A and B, respectively. We note that triplet energy levels of 4, TCTA, and m-MTDATA, which could be sources of energy losses in the emitting layer, are higher than exciplex energy levels denying the possibility of energy losses through the triplets (Figure 13). The external quantum efficiencies observed at 1000 cd/m2 were used to calculate the efficiency roll-offs which were in the range from 28 to 61 % for the studied devices (Table 6). It should be pointed out that the characteristics of OLEDs were recorded for the devices under ordinary laboratory conditions. Using variety existing materials [58, 59], the device performance could be further improved by changing the hole and electron transporting



layers, optimizing the layer thicknesses, changing concentration of 4 in the host, varying the processing conditions.

Figure 13. External quantum efficiency-current density characterictic of the studied devices.

Devices	Von (V)	Max.	Max,	Max. power	Max.	Rol-off
		brightness	current	efficiency	external	efficiency
		(cd/m2)	efficiency	(lm/W)	quantum	(%) ^a
			(cd/A)		efficiency	
)		(%)	
A	3.5	2515	7.7	5.4	2.0	28
в	4.5	6260	13.48	8.1	5.8	38
C	3.2	3600	9.9	8.8	4,2	52
D	2.5	1570	5.5	5.3	3.2	61

Table	6.	EL	charac	teristics	ofth	ie studied	devices
-------	----	----	--------	-----------	------	------------	---------

* calculated at brightness of 1000 cd/m²

Conclusions

A series of carbazole based compounds containing cyano groups were synthesized and characterized. The thermal, photophysical, electrochemical, charge-transporting properties of the synthesized compounds were studied. The compounds exhibited relatively high thermal stability with 5 % weight loss temparatures ranging from 302 to 359 °C. They were capable of glass formation with the glass transition temperatures of 77–111 °C. Ionization potentials of the layers of the compounds established by electron photoemission spectrometry were found to in the shoert

range of 5.58–5.75 eV. Time-of-flight hole mobilieties of the layers of carbazolyl-substituted carbazoles with cyano groups were found to be considerably higher than those of dicyanophenylamino-substituted derivative and exceeded 10⁻⁴ cm²/Vs at high electric fields. 3-(2,7-Dicyanocarbazol-9-yl)-9-ethylcarbazole was used as emitter for the fabrication undoped and doped electroluminescent devices. Exciplex TADF was identified for the mixtures of the cyano-substituted carbazole derivative and commercial donor materials. This finding allowed us to develop a new approach for the fabrication of effective OLEDs in wich both interface and bulk exciplexes were utilized as emitters. The undoped device showed blue electroluminescence with the maximum external quantum efficiency of 2.0 %. The doped device showed yellow exciplex TADF emission with the maximum external quantum efficiency of 5.8 %. Sky-blue and orange OLEDs containing one exciplex-based emitter were additionally fabricated and showed external quantum efficiencies of 4.2 and 3.2 %, respectively.

Acknowledgement

This research was supported by H2020-ICT-2014/H2020-ICT-2014-1 project PHEBE (grant agreement No 641725).

References

[2] Fyfe. D. LED Technology. Organic Displays Come of Age. Nat. Photonics 2009;3:453-455.

[3] Jankus V., Data P., Graves D., McGuinness C., Santos J., Bryce M. R., Dias F. B., Monkman A.P. 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. 2014;24:6178–6186.

[4] Adachi C., Baldo M. A., Thompson M. E., Forrest S. R. J. Appl. Phys. 2001;90:5048-5051.

Reineke, S. Complementary LED Technologies. Nature Mater. 2015;14:459–462.

[5] Lin T.-A., Chatterjee T., Tsai W.-L., Lee W.-K., Wu M.-J., Jiao M., Pan K.-C., Yi C.-L., Chung C.-L., Wong K.-T., Wu C.-C. Sky-Blue Organic Light Emitting Diode with 37% External Quantum Efficiency Using Thermally Activated Delayed Fluorescence from Spiroacridine-Triazine Hybrid. Adv. Mater. 2016;28:6976–6983.

[6] Kaji H., Suzuki H., Fukushima T., Shizu K., Suzuki K., Kubo S., Komino T., Oiwa H., Suzuki F., Wakamiya A., Murata Y., Adachi. C. Purely Organic Electroluminescent Material Realizing 100% Conversion from Electricity to Light. Nat.Comm. 2015;6:84761–8.

[7] Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence. Nature 2012;492:234–238.

[8] Lee, S.Y., Adachi, C., Yasuda. T. High-Efficiency Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence from Phenoxaphosphine and Phenoxathiin Derivatives. Adv. Mater. 2016;28:4626–4631.

[9] Hung W.-Y., Fang G.-C., Lin S.-W., Cheng S.-H., Wong K.-T., Kuo T.-Y., Chou. P.-T. The First Tandem All-exciplex-based WOLED. Sci. Rep. 2014;4:5161–5167.

[10] Michaleviciute A., Gurskyte E., Volyniuk D.Yu., Cherpak V.V., Sini G., Stakhira P.Y., Grazulevicius. J.V. Star-Shaped Carbazole Derivatives for Bilayer White Organic Light-Emitting Diodes Combining Emission from Both Excitons and Exciplexes. J. Phys. Chem. C 2012;116:20769–20778.

[11] Kim K.-H., Yoo S.-J., Kim J.-J. Boosting Triplet Harvest by Reducing Non-radiative Transition of Exciplex Toward Fluorescent Organic Light-emitting Diodes with 100% Internal Quantum Efficiency Chem. Mater. 2016;28:1936–1941.

[12] Lee J.-H., Cheng S.-H., Yoo S.-J., Shin H., Chang J.-H., Wu C.-L, Wong K.-T., Kim. J.-J. An Exciplex Forming Host for Highly Efficient Blue Organic Light Emitting Diodes with Low Driving Voltage. Adv. Mater. 2015;25:361–366. [13] Shin H., Lee S., Kim K.-H., Moon C.-K., Yoo S.-J., Lee J.-H., Kim J.-J. Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using an Exciplex Forming Co-Host with the External Quantum Efficiency of Theoretical Limit. Adv. Mater. 2014;26:4730–4734.

[14] Cherpak V., Stakhira P., Minaev B., Baryshnikov G., Stromylo E., Helzhynskyy I., Chapran M., Volyniuk D., Tomkute-Luksiene D., Malinauskas T. et al. Efficient "Warm-White" OLEDs Based on the Phosphorescent Bis-2-Cyclometalated Iridium[III]Complex. J. Phys. Chem. C 2014;118:11271–11278.

[15] Kalinowski J. Excimers and Exciplexes in Organic Electroluminescence. Mater. Sci.-Pol. 2009;27:735–756.

[16] Hung W.-Y., Fang G.-C., Chang Y.-C., Kuo T.-Y., Chou P.-T., Lin S.-W., Wong, K.-T. Highly Efficient Bilayer Interface Exciplex For Yellow Organic LightEmitting Diode. ACS Appl. Mater. Interfaces 2013;5:6826–6831.

[17] Liu X.-K., Chen Z., Zheng C.-J., Liu C.-L., Lee C.-S., Li F., Ou X.-M., Zhang. X.-H. Prediction and Design of Efficient Exciplex Emitters for High-Efficiency, Thermally Activated Delayed-Fluorescence Organic Light-Emitting Diodes. Adv. Mater. 2015;28:2378–2383.

[18] Cherpak V., Gassmann A., Stakhira P., Volyniuk D., Grazulevicius J.V., Michaleviciute A., Tomkeviciene A., Barylo G., von Seggern H. Three-Terminal Light-Emitting Device with Adjustable Emission Color Org. Electron. 2014;15:1396–1400.

[19] Chen D., Liu K., Gan L., Liu M., Gao K., Xie G., Ma Y., Cao Y., Su. S.-J. Modulation of Exciton Generation in Organic Active Planar pn Heterojunction: Toward Low Driving Voltage and High-Efficiency OLEDs Employing Conventional and Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters. Adv. Mater. 2016;28:6758–6765. [20] Zhang D., Cai M., Zhang Y., Bin Z., Zhang D., Duan. L. Simultaneous Enhancement of Efficiency and Stability of Phosphorescent OLEDs Based on Efficient Förster Energy Transfer from Interface Exciplex. ACS Appl. Mater. Interfaces 2016;8:3825–3832.

[21] Chapran M., Ivaniuk K., Stakhira P., Cherpak V., Hotra Z., Volyniuk D., Michaleviciute A., Tomkeviciene A., Voznyak L., Grazulevicius. J.V. Essential Electro-Optical Differences of Exciplex Type OLEDs Based on a Starburst Carbazole Derivative Prepared by Layer-By-Layer and Codeposition Processes. Synth. Met. 2015;209:173–177.

[22] Hung W.-Y., Chiang P.-Y., Lin S.-W., Tang W.-C., Chen Y.-T., Liu S.-H., Chou P.-Ta., Hung Y.-T., Wong, K.-T. Balance the Carrier Mobility to Achieve High Performance Exciplex OLED Using a New Triazine-Based Acceptor. ACS Appl. Mater. Interfaces 2016;8:4811–4818.

[23] Tsai T.-C., Hung W.-Y., Chi L.-C., Wong K.-T., Hsieh C.-C., Chou P.-T. A. New Ambipolar Blue Emitter for NTSC Standard Blue Organic Light-Emitting Device. Org. Electron. 2009;10:158– 162.

[24] Miyamoto E., Yamaguchi Y., Yokoyama M. Electrophotography 1989;28:364–370.

[25] Kukhta N.A., Volyniuk D., Peciulyte L., Ostrauskaite J., Juska G., Grazulevicius J.V. Structure-Property Relationships of Star-Shaped Blue-Emitting Charge-Transporting 1,3,5-Triphenylbenzene Derivatives Dyes. Pigm. 2015;117:122–132.

[26] Amorim C.A., Cavallari M.R., Santos G., Fonseca F.J., Andrade A.M., Mergulhão S. Determination of Carrier Mobility in MEH-PPV Thin-Films by Stationary and Transient Current Techniques J. Non-Cryst. Solids 2012;358:484–491.

[27] Reghu R.R., Grazulevicius J.V., Simokaitiene J., Miasojedovas A., Kazlauskas K., Jursenas S., Data P., Karon K., Lapkowski M., Gaidelis V., Jankauskas V. Glass-Forming Carbazolyl and Phenothiazinyl Tetra Substituted Pyrene Derivatives: Photophysical, Electrochemical, and Photoelectrical Properties J. Phys. Chem. C 2012;116:15878–15887. [28] Juska G., Genevicius K., Viliunas M., Arlauskas K., Stuchlökova H., Fejfar A., Kocka J. New Method of Drift Mobility Evaluation in µc-SI:H, Basic Idea and Comparison with Time-of-Light. J. Non-Cryst. Solids 2000;266-269:331–335.

[29] Mimaite V., Grazulevicius J. V., Laurinaviciute R., Volyniuk D., Jankauskas V., Sini G. Can Hydrogen Bonds Improve the Hole-Mobility in Amorphous Organic Semiconductors? Experimental and Theoretical Insights. J. Mater. Chem. C. 2015;3:11660–11674.

[30] Greenham N., Friend R., Bradley D. Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices. Adv. Mater. 1994;6:491–494.

[31] Angioni E., Chapran M., Ivaniuk K., Kostiv N., Cherpak V., Stakhira P., Lazauskas A., Tamulevicius S., Volyniuk D., Findlay N. J., Tuttle T., Grazulevicius J.V., Skabara. P.J. A Single Emitting Layer White OLED Based on Exciplex Interface Emission. J. Mater. Chem. C 2016;4:3851–3856.

[32] Tucker S. H. J. Iodination in the carbazole series. Chem. Soc. 1926;1:546–553.

[33] Grigalevicius S., Tsai M. H., Grazulevicius Wu C. C. Well defined carbazol-39-diyl based oligomers with diphenylamino end-cap as novel amorphous molecular materials for optoelectronics. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2005;174:125–129.

[34] Lux M., Strohriegl P., Hoecker H. Polymers with Pendant Carbazolyl Groups, 2. Synthesis and Characterization of Some Novel Liquid Crystalline Polysiloxanes. Macromol. Chem. 1987;188:811–820.

[35] Limburg W. W., Yanus J. F., Williams D. J., Goedde A.O., Pearson J. M. Anionic Polymerization of n-Ethyl-2-Vinylcarbazole and n-Ethyl-3-Vinylcarbazole. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1975;13:1133–1139.

[36] Dierschke F., Grimsdale A.C., Mullen K. Efficient Synthesis of 2,7-Dibromocarbazoles as Components for Electroactive Materials. Synthesis 2003:2470–2472. [37] Patrick D.A., Boykin D.W., Wilson W.D., Tanious F.A., Spychalaz J., Bender B.C., Hall J.E., Dykstra C.C., Ohemeng K.A., Tidwell R.R. Anti-Pneumocystis Carinii Pneumonia Activity of Dicationic Carbazoles. Eur. J. Med. Chem. 1997;32:781–793.

[38] Guerra W. D., Rossi R. A., Pierini A. B., Barolo S. M. Transition-Metal-Free" Synthesis of Carbazoles by Photostimulated Reactions of 2'-Halo[1,1'-Biphenyl]-2-Amines. J. Org. Chem. 2015;80:928–941.

[39] SPARTAN'14 for Windows Version 1.1.4. 1840 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612: Wavefunction, Inc., 2013.

[40] Sun J., Jiang H.-J., Jin-Long Zh., Tao Y., Chen R.-F. Synthesis and Characterization of Heteroatom Substituted Carbazole Derivatives: Potential Host Materials for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. New J. Chem. 2013;37:977–985.

[41] Mei J., Leung N.L.C., Kwok R.T.K., Lam J.W.Y., Tang. B.Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! Chem. Rev. 2015;115:11718–11941.

[42] Zhang Q., Li B., Huang S., Nomural H., Tanaka H., Adachi. C. Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes Employing Thermally Activated Delayed Fluorescence. Nat. Photonics 2014;8:326–332.

[43] Baldo M.A., Adachi C., Forrest. S.R. Transient Analysis of Organic Electrophosphorescence. II. Transient Analysis of Triplet-Triplet Annihilation. Phys. Rev. B. 2000;62:967–10 977.

[44] Comision internationale de l'eclairage international commision on illiumination internationale beleuchtungskommission. Technical report colorimetry second edition. CIE 15.2. 1986:1–74,

[45] Ambrose J.F., Nelson R.F. J. Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles. I. Carbazole and N-Substituted Derivatives. Electrochem. Soc. 1968;115:1159–1164.

15. Bagdziunas, G., Surka, M., & Ivaniuk, K. (2017). High triplet energy exciton blocking materials based on triphenylamine core for organic light-emitting diodes. Organic Electronics. 41. 122 - 129.**Q1**). https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.002 (Scopus, (результати представлені в розіділі 7)

Organic Electronics 41 (2017) 122-129

Contents lists available at ScienceDirect



Organic Electronics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orgel



High triplet energy exciton blocking materials based on triphenylamine core for organic light-emitting diodes



Gintautas Bagdziunas ^{a, b,*}, Mindaugas Surka ^b, Khrystyna Ivaniuk ^{b, c}

^a Department of Material Science and Electrical Engineering, Center for Physical Sciences and Technology, Sauletekio Av. 3, Vilnius, LT-10257, Lithuania ⁶ Santuka Valley, Kaunas University of Technology, K. Barausko Str. 59, LT-51423, Kaunas, Lithuania ⁶ Lviv Polytechnic National University, S. Bandera 12, 79013, Lviv, Ukraine

ARTICLE INFO

Article history: Received 14 October 2016 Received in revised form 26 November 2016 Accepted 1 December 2016 Available online 2 December 2016

Keywords: Tripheny lamine Exciton blocking OLED High triplet energy Triplet-triplet annihilation Triplet-polaron quenching

ABSTRACT

A series of novel high triplet energy materials have been designed and synthesized from the simple starting compounds through a simple one-step Friedel-Crafts reaction by using triphenylamine and methoxy, fluoro substituted diphenylmethanoles and triphenylmethanol as the starting materials. The synthesized compounds exhibit the ionization potentials in an interval of 5.4-5.7 eV in the solid state, the wide bang-gaps of 3.6 eV and the high triplet energies of about 3.0 eV. The photophysical properties have been confirmed by DFT. The introduction of a material with the lowest ionization potential as the high triplet energy exciton blocking thin layer of the green organic light-emitting diode doubled the quantum efficiency of the device. The best fabricated green device exhibited the maximum current, power, and external quantum efficiencies of 80.1 Cd A⁻¹ and 31.4 Lm W⁻¹, 23.2%, respectively. The triplet-triplet annihilation and triplet-polaron quenching effects for the devices without and with exciton blocking layer have been analyzed.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

An organic light-emitting diode (OLED) is one of the most promising low-cost full-color technology for the thin displays and devices, as well as solid-state lighting [1,2]. However, the external quantum efficiency (EQE) strongly depends on a current density (described as "efficiency roll-off") [3]. This phenomenon have been investigated in numerous studies and the main mechanisms responsible for the decreasing in the efficiency at high luminescence have been proposed such as triplet-triplet annihilation (TTA) [4], triplet-polaron quenching (TPQ) [5] and dissociation of the excitons into free carriers [6]. Moreover, the excitons can be quenched at an interface between the low triplet energy hole/ electron transporting and the emitting layers [7]. Thus, the problems of low EOE can be resolved by design of the hole or electron transport type exciton blocking materials which could reflect the singlet and triplet excitons back into the emitting layer.

The stability and lifetime of OLEDs are most important criteria in the lighting technology [8]. The charge balance and the position of a recombination zone are the critical internal degradation factors of devices. Using the high triplet energy hole [9] and electron [10] transporting or charge and exciton blocking [8] layers are the ways to prevent a degradation of emitting layer. On the other hand, three important criteria should be considered in the design of the exciton blocking materials for the high effectiveness OLEDs are a high first excited triplet energy (>2.7 eV) of the material, the suitable values of the ionization and/or electron affinity levels for holes and/or electrons transporting to the emitting layer and a bond photochemical dissociation energy of the chemical moieties included in the molecular structure [11]. Therefore, the stable organic materials based on the carbazole [12,13], dibenzothiophene/furan [14], acridane [15] moieties and perfluorinated phenylenes [16] worked very well as the exciton blocking materials.

In this work, four novel high triplet energy materials have been designed and synthesized from the simple starting compounds by using the one-step Friedel-Crafts reaction conditions. The material with the lowest ionization potential has been used as an exciton blocking layer in the green emitting OLED. This strongly blocking material significantly increases EOE of the device.

^{*} Corresponding author, Department of Material Science and Electrical Engineering, Center for Physical Sciences and Technology, Sauletekio Av. 3, Vilnius, LT-10257, Lithuania

E-mail address: gintautas.bagdziunas@gmail.com (G. Bagdziunas).

2. Experimental

2.1. General information

Materials: Triphenylamine (TPA, Aldrich), 98%, boron trifluoride diethyl etherate (BF₃·OEt₂, Aldrich), benzophenone (Aldrich), 98%, 4,4'-diffluorobenzophenone (TCI), 99%, 4,4'-dimetoxibenzophenone (Aldrich), 97%, triphenylmethanol (Reachim), 98%, sodium borohydride (Aldrich), 98%, tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TCTA, Aldrich), 97%, 4,4',4"-tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA, Aldrich), 99%, 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen, Aldrich), 97% and tris[2-phenylpyridinato-C²,N]iridiu-m(III) (Ir(ppy)₃, Aldrich), 99% were used without further purification in this work. The methanol and dichloromethane (DCM) solvents were distilled over sodium and calcium hydride under the argon atmosphere, respectively. All reactions and a purity of the synthesized compounds were monitored by a thin layer chromatography (TLC) using the Silica gel 60 F 254 aluminum plates (Merck).

¹H and ¹³C NMR spectroscopy was carried out on a Bruker Avance 400 NMR spectrometer. The chemical shifts are reported in units ppm (parts per million). The residue signals of the solvents were used as the internal standards (1H NMR; internal standard CDCl₃, 7.26 ppm, ¹³C NMR: 77.16 ppm). The mass spectrometry (MS) data were recorded on UPLC-MS Acquity Waters SQ Detector 2. The UV/Vis absorption spectra were recorded with Avantes AvaSpec-2048XL spectrometer. The photoluminescence spectra were recorded by an Edinburgh Instruments FLS980 spectrometer. The cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out with a glassy carbon working electrode in a three electrode cell in the dry DCM solutions containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate as an electrolyte at the room temperature under argon atmosphere at a 100 mV s-1 potential rate. The electrochemical cell comprised platinum wire with 1 mm diameter of working area as a working electrode, Ag wire calibrated versus ferrocene/ferrocinium redox couple as a quasi-reference electrode and platinum coil as an auxiliary electrode. The electron photoemission spectra were recorded from the thin solid films of the materials on the indium tin oxide (ITO) coated glass substrates under negative voltage of 300 V with illumination by a deep UV deuterium light source ASBN-D130-CM and CM110 1/8m monochromator and A 6517B Keithley electrometer connected to the counter-electrode. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Metter TGA/SDTA851e/LF/1100 apparatus at a heating rate of 20 °C min⁻¹ under the nitrogen atmosphere. The differential scanning calorimetry (DSC) measurements were done on a DSC Q 100 TA Instrument at a heating rate of 10 °C min-1 under the nitrogen atmosphere.

2.2. Organic synthesis

2.2.1. Diphenylmethanoles

Diphenylmethanoles were synthesized via a standard reduction of ketones procedure with sodium borohydride in methanol at 0°C. The purity of the products was checked using TLC method.

2.2.2. General procedure for the synthesis of tris(4benzhydrylphenyl)amines (1–3 and 4)

Under argon atmosphere, a corresponding diphenylmethanole (3.5 mmol) and triphenylamine (1.0 mmol) were dissolved in 10 ml dry dichloromethane. After cooling the solution to 0 °C, boron trifluoride diethyl etherate (3.5 mmol) was added into the mixture. After stirring for 24 h at room temperature, it was quenched with a saturated solution of sodium hydrogen carbonate (about 20 ml) and the solution was extracted using dichloromethane (3 × 10 ml). The 423

organic layer was dried with sodium sulphate, and separated by filtration. Celite® was added in this solution and evaporated. The mixture was purified by a column chromatography on silica gel using a mixture of dichloromethane and hexane as eluent. A product was crystallized from an ethylacetate and methanol mixture to afford 1–4 as white solids.

2.2.2.1. Tris(4-benzhydrylphenyl)amine (1): yield 81%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 5.49 (s, 3H, C-H), 6.69–6.89 (m, 6 H, Ar-H), 6.97–7.00 (m, 6H, Ar-H), 7.15–7.34 (m, 30H, Ar-H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): 56.4, 123.9, 126.4, 128.4, 128.5, 129.5, 130.2, 144.2, 146.0. MS (ES+), m/z: 743.8 (M⁺), calc, 743.4 (C₅₇H₄₅N).

2.2.2.2. Tris(4-(bis(4-methoxyphenyl)methyl)phenyl)amine (2): yield 72% ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 3.79 (s, 18 H, OMe), 5.39 (s, 3H, C-H), 6.82–6.86 (m, 12 H, Ar-H), 6.94–7.00 (m, 12H, Ar-H), 7.03–7.07 (m, 12H, Ar-H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): 54.7, 55.3, 113.7, 123.8, 130.0, 130.3, 136.8, 138.8, 145.9, 158.1 MS (ES+), m/z: 923.8 (M⁺), calc. 923.4 (C₆₃H₅₇NO₆).

2.2.2.3. Tris(4-(bis(4-fluorophenyl)methyl)phenyl)amine (3): yield 82% ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 5.45 (s, 3H, C-H), 6.67–6.76 (m, 6H, Ar-H), 6.80–6.84 (m, 6H, Ar-H), 6.92–7.09 (m, 24H, Ar-H). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃): 54.9, 115.4, 124.0, 130.1, 130.9, 137.9, 139.7, 146.1, 161.6 (d, *J* = 246 Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): –116.5. MS (ES+), m/z: 851.3 (M+), calc. 851.3 (C₅₇H₃₉F₆N).

2.2.2.4. N-Phenyl-4-trityl-N-(4-tritylphenyl)aniline (4): yield 44% ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 6.95–6.99 (m, 4H, Ar-H), 7.00–7.03 (m, 2H, Ar-H), 7.04–7.08 (m, 5H, Ar-H), 7.21–7.26 (m, 32H, Ar-H). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃): 64.6,122.4, 122.8,124.60,125.1, 126.0, 127.5, 131.3, 132.0, 140.8, 141.0, 145.4, 147.0. MS (ES+), m/z: 729.4 (M+), calc. 729.3 (C₅₆H₄₃N).

2.3. Details of DFT calculations

G. Bagdziunas et al. / Organic Electronics 41 (2017) 122-129

The geometries of **1–4** and TPA were optimized by the B3LYP functional and 6-31G(d,p) basis set in vacuum at room temperature followed by calculations of their harmonic vibrational frequencies to verify their stability. The energies of the lowest singlet (S₁) and triplet (T₁) excited states were obtained by TD-DFT with Tamm-Dancoff approximation (TDA) [17] using the B3LYP/6-31 + G(d) method in vacuum. All DFT calculations were done with a Spartan'14 program [18].

2.4. Device fabrication and measurements

The devices were fabricated employing a physical vapor deposition (PVD) process under the vacuum higher than of 3.10-6 Bar. The host: guest emission layers were deposited by co-deposition of host (m/m 90%) and guest (m/m 10%) materials from two different sources. Deposition rate of Ir(ppy)3 was adjusted to 0.15 Å s⁻¹, while the deposition rate of TCTA was adjusted to 1.5 Å s⁻¹, respectively. The deposition rates for calcium and aluminum were kept at around 5 Å s⁻¹. The indium tin oxide (ITO) with a sheet resistance of $70-100\Omega/sg$ was used as the anode. The active area of the obtained devices was of 3 × 6 mm². The current density-voltage characteristics of the devices were recorded employing 2400 series SourceMeter (Keithley). The current density-luminance characteristics were estimated using a calibrated silicon photodiode with the 6517B electrometer (Keithley) in air without passivation immediately after the formation of the device. The electroluminescence (EL) spectra were recorded employing an AvaSpec-2048XL spectrophotometer (Aventes). The external quantum, current and power efficiencies were calculated utilizing the

luminance, current density, and EL spectra as reported earlier [19].

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization

As well as it is known that TPA has a high triplet energy of about 3.0 eV and a low-lying ionization potential (IP) level [20]. Therefore, a series of novel star shaped 1–4 compounds was synthesized from tiphenylamine and diphenylmethanoles as the starting compounds through the one pot Friedel–Crafts reaction conditions by employing a BF₃·OEt₂ reagent as Lewis acid in good yields of 70–80% (Scheme 1). The molecules 1–3 have the triphenylamine (TPA) core and diphenylmethane moieties with methoxy and fluoro electron donor and acceptor groups, respectively. However, compound **4** was obtained with two trityl groups due to a low solubility of an intermediate with one trityl group in DCM. All final products were purified by crystallization to obtain the pure materials for the subsequent measurements and devices fabrication. The chemical structures of 1–4 were confirmed by ¹H, ¹³C and ¹⁹F (for **3**) NMR spectroscopy and mass spectrometry.

3.2. Thermal properties

The thermal transitions of the compounds 1-4 were studied by differential scanning calorimetry (DSC) (Fig. 1a) and thermogravimetric analysis (TGA) under the nitrogen atmosphere (Fig. 1b). Among these novel compounds, 2 and 3 possessed the highest thermal stability with a decomposition temperature (Td5%, corresponding to 5% weight loss) of 438 and 407 °C, respectively. Such T_{dSX} values were higher than those of 1 and 4 ($T_{dSX} = 382$ and 377 °C, respectively). The compounds with the methoxy and fluoro groups were found to exhibit better thermal stability than that with the diphenylmethane and trityl moieties due to the intermolecular interactions between -F (-OMe) and the aromatic ring hydrogens [21,22]. Additionally, from DSC thermograms, the glass transition temperatures (Tg) of 1-4 compounds were found to be from 68 to 110 °C (Fig. 1b). All data of the thermal properties are summarized in Table 1. Generally, all materials show good thermal stabilities for the OLED applications.

3.3. Photophysical properties

The UV-vis absorption and photoluminescence (PL) spectra (Fig. 2a) in the diluted solutions were used for an examination of the photophysical properties of **1**-**4** compounds and for comparison with TPA. Their relevant photophysical data are summarized in Table 1. All these compounds exhibit a similar spectral feature of UV-vis spectra which involves two absorption bands at about 220 and 300 nm. Moreover, the compounds **1**-**4** have very similar photophysical properties compared with TPA. Therefore, an absorption band at about 220 should be ascribed to π - π *transition and

band at about 300 nm to $n-\pi^*$ transition of a same TPA unit [24]. The wide bang-gaps (E_g) from absorption onset of **1–4** were estimated to be about 3.6 eV. The first excited singlet (S₁) and triplet (T₁) states energies (E_S and E_T , respectively) were experimentally determined from the onsets of the fluorescence (at RT) and phosphorescence (at RT) spectra to be in a range of 3.5–3.6 eV and 3.0–3.1 eV, respectively. Moreover, the theoretical calculations of **1–4** structures were done using the time-dependent density functional theory (TD-DFT) with Tamm-Dancoff approximation (TDA), a restricted hybrid B3LYP functional and a 6-31 + G(d) basis set. The theoretical Sec and E_S and E_T values are very similar to values from PL spectra (see Table 1). Taking into account these data, a triplet spin density of all molecules is delocalized on only the TPA core surface (see Fig. 4). These photophysical properties of **1–4** allow them to be suitable for fabricating exciton blocking material for OLEDs.

3.4. Electrochemical properties and energy levels

The estimation of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels is essential to study the applicability of 1-4 as the exciton blocking layers. The electrochemical properties of 1-4 were investigated by cyclic voltammetry (CV) in DCM solution to determine their HOMO and IJMO energy levels. The guasi-reversible CV oxidation signals of 1-4 were observed (Fig. 3a). The HOMO levels for 1-4 and TPA were calculated to be -5.17, -5.10, -5.22, -5.18, and -5.26 eV, respectively. Thus, the diphenylmethane groups have a significant impact on the electrochemical properties not only in terms of the potential but also in the stability of the cationic species. In addition, the ionization potentials in the solid state layers of the compounds 1–4 were measured to be 5.42, 5.36, 5.74 and 5.40 eV, respectively, by an electron photoemission method in air. The electron photoemission spectra and CV curves are shown in Fig. 3. However, the values of the ionization levels in the solution and solid state are slightly different because the DCM solvent molecules (dielectric constant, $\epsilon = 8.9$) are more polarizing the target molecules than the molecules themselves ($\epsilon = 2-4$) in the solid state. Moreover, the very similar HOMO levels were estimated by DFT (see Table 1). Thus, the lowest ionization energy level of 5.10 and 5.36 eV of compound 2 with the methoxy as donor groups were determined in the solution and solid state, respectively. The reduction signals up to -2.5 V versus Fc were not observed in CV curves of 1-4. Therefore, the experimental LUMO energy values were estimated from the optical band gaps and the experimental HOMO values of 1-4 and found to be -1.53, -1.46, -1.58, -1.65 eV, respectively. However, the theoretical LUMO energy values are very different than the values from DFT theory (see Table 1). This mismatch can be explained by the employment of the optical band gap for the estimation of the experimental LUMO energy. However, the optical band gap is not identical to the electrochemical band gap because an energy difference between the optical and electrochemical band gaps corresponds to exciton dissociation energy [25].



Scheme 1. Synthesis of compounds 1-4.



Fig. 1. Thermal properties of 1-4 (a) DSC and (b) TGA thermograms.

Summary	of	pro	pertie	es of	comp	ound	s 1	-

Table 1

1 382/84 374 3.64 5.17/4.93 1.53/0.50 5.42 3.56/3.58	3.03/3.25
2 438/75 374 3.64 5.10/4.84 1.46/0.35 5.36 3.54/3.57	3.02/3.19
3 407/68 373 3.64 5.22/5.09 1.58/0.74 5.74 3.54/3.57	3.05/3.25
4 377/110 375 3.55 5.18/4.98 1.65/0.57 5.40 3.55/3.61	3.06/3.17

* Measured using the tetrahydrofuran (THF) solutions (~10-5 M),

-4

^b Estimated from the onset of spectra using formula $E = 1240/h_{count}$. ^c Estimated from the onset potentials ^{ox}E_{count} (against Fc/Fc⁺ redox couple) in the CV experiments by following equation: HOMO = -1.40 × (^{ox}E_{count}) = 4.60 [23] and $LUMO = E_g + HOMO$,

Estimated from the onsets of electron photoemission spectra.



Fig. 2. Normalized UV-vis and PL emission spectra of diluted solutions of 1-4 and TPA in THF at room temperature (a) and PL at 77 K (b) (wavelength of excitation is 310 nm).

Fig. 4 shows that the bonding HOMO and unbonding LUMO frontier orbital densities of 2 are mostly distributed on a TPA core moiety because the TPA core and the substituted aromatic moieties are isolated by a sp3 hybridized methyne group. This fact is additionally supported by the similar photophysical and electrochemical properties of 1-4 and TPA. Besides, the HOMO and LUMO distributions are a very similar than the orbitals of 2.

3.5. Fabrication and characterization of OLEDs

Two types of the electroluminescent devices without (A) and with (B) an exciton blocking layer (EBL) were fabricated by means of the vacuum deposition of the organic semiconductor layers and

metal electrodes onto pre-deaned ITO coated glass substrate under vacuum. The devices were fabricated by step-by-step deposition or co-deposition of the different organic layers, m-MTDATA was used for the preparation of the hole-transporting layer (HIL) [26]. TCTA and Ir(ppy)3 were applied for the fabrication of the emitting layer (EML) as a host and emitter, respectively. As it is well known, TCTA has been widely used as a host for blue, green and orange OLEDs because it exhibits a high thermal stability and a reasonable T1 level of 2.9 eV [27]. However, m-MTDATA exhibits much lower T1 level of 2.6 eV [28] and TCTA only behave as a hole-transporting type host material with a low capability to transport electrons, as a result, an exciton recombination zone in EML is delocalized near HTL [29]. Therefore, the EBL is required to reflect the triplet excitons back



Fig. 3. Cyclic voltamperograms (with the internal ferrocene standard) (a) and electron photoemission spectra (b) of 1-4.



Fig. 4. Prontier HOMO and LUMO distributions and triplet spin density of 2 at the B31XP/6-31G(d,p) level (isovalue is 0.032).

into the emitting layer. Bphen was used for a preparation of the electron-transporting layer (ETL) [30]. Since Ca is highly reactive and corrodes quickly in the ambient atmosphere, therefore, Ca layer topped with 200 nm aluminum (AI) layer and it was used as a cathode. A material **2** as the exciton blocking layer was employed and inserted between the HTL and EML layers because this material has similar IP level as Ir(ppy)₃. The energy-band diagrams of the devices A and B are shown in Fig. 5 and the structures are as following:

126

- (A) ITO/m-MTDATA (10 nm)/ICTA: Ir(ppy)₃ (10%, 60 nm)/Bphen (10 nm)/Ca/Al
- (B) ITO/m-MTDATA(7 nm)/2 (3 nm)/TCTA:Ir(ppy)₃ (10%, 60 nm)/ Bphen (10 nm)/Ca/Al

As shown in Fig. 6a b, the electroluminescence (EL) spectra and the current density-voltage characteristics of the devices A and B are very similar. However, a switch-on voltage of the device B with EBL at a luminance of 1 Cd/m² is higher than of the device A (i.e. 3.5 V and 4.0 V, respectively). Based on these results, EBL does not affect the transport of holes, however, it affects the injection of holes in EML. The luminance-voltage, current density-voltage, efficiency-luminance and EL spectra of the devices A and B are shown in Fig. 6.

All characteristics of the devices A and B are summarized in Table 2. The maximums current and power efficiencies of the device B with EBL were estimated to be 80.1 Cd A^{-1} and 3.14 L m W^{-1} ,

respectively, corresponding to about 50% increase compared to the standard device A without EBL (41.8 Cd A⁻¹ and 16.7 L m W⁻¹). A maximum external quantum efficiency (EQE) of the device B reaches of 23.2% which is much higher than the referencing device B (12.1%). It is important to mention that the EQE maximum of the devices A and B reach at high and practical brightness of 4100 and 5500 Cd/m², respectively, and the low current densities of 10-20 mA/cm². More importantly, both OLEDs also showed the low efficiency roll-offs. For example, at 10000 Cd/m², the EQE values of the devices still reach of 10.1 and 20.7%, respectively (Table 2). It is only a decline of about 10% from maximum EQEs of both devices. However, EBL does not affect the efficiency roll-offs at the low current densities because a triplet-polaron quenching effect dominates in these conditions (vide infra). Taking into account these results and also that our device using Ir(ppy)3-doped TCTA host are already between the most efficient devices in their type. On the other hand, the blue PhOLEDs with a bis[2-(4,6-difluorophenyl) pyridinato-C²,N)(picolinato)iridium(III) (FIrpic) emitter and all our synthesized materials as EBL using the same PhOLED structure were prepared and tested. Unfortunately, the devices were not worked or worked very poorly. It can be explained that the energy levels of Firpic, TCTA host and our EBL are not compatible in this structure devises.

3.6. Roll-off modeling of OLEDs

An efficiency roll-off of OLEDs is primarily attributed to the



Fig. 5. Energy-band diagrams of the devices A and B and chemical structures of the materials used in OLEDs.



Fig. 6. Normalized electroluminescence spectra (a), luminance-voltage and current density-voltage (b), current and power efficiency-luminance (c) and quantum-luminance daracteristics (d).

long-lived excited states of the T₁ excitons, which undergo exciton deactivation processes such as the triplet-triplet annihilation (TTA) and triplet-polaron quenching (TPQ) mechanisms. The TTA and TPQ models are here used to analyze the efficiency roll-off for the fabricated devices with (A) and without (B) exciton blocking layer. Under the TTA process conditions, the EQE values of OLEDs can be

Device V _{on}		Max, brightness at Max, current		Max, power	Max, external quantum	At 10000 Cd/m ²	0000 Cd/m ²		
	(V)	(V) 15 V (cd/m ²) efficiency (cd//		efficiency (lm/W) efficiency (%)		Current efficiency (cd/A)	Power efficiency (lm/W)	External quantum efficiency (%)	
A	3,5	38000	41.8	16.7	12,1	36,0	11,1	10,1	
в	40	65000	80.1	31,4	23,2	73,8	247	20.7	



Fig. 7. Measured (scatter) and fitted EQE (green and black curves) versus the current density characteristics of the devices without (a) and with (b) EBL. The red curves represent EQE₀ in absence of TPQ and the blue curves represent EQE₀ in absence of TTA. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

calculated from Eq(1)[4].

$$\frac{EQE}{EQE_0} = \frac{J_0}{4J} \left(\sqrt{1 + \frac{8J}{J_0}} - 1 \right)$$
(1)

Electroluminescence characteristics of the fabricated devices A and B.

where EQE₀ is an external quantum efficiency in absence of TTA and J_0 is the critical current density at EQE/EQE₀ = ½. This current density J_0 can be estimated from Eq (2) [5].

$$J_0 = \frac{4 e w}{\tau^2 k_{TTA}}$$
(2)

where e is an electron charge $(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})$, w is a width of the exciton formation zone, τ is a triplet exciton lifetime and k_{TTA} is a rate constant of the TTA process. Besides, under the TPQ process conditions, the EQE can be calculated from Eq (3) [5].

$$\frac{EQE}{EQE_0} = \left[1 + \left(\frac{J}{J_e}\right)^{\frac{1}{m+t}}\right]^{-1}$$
(3)

where EQE₀ is an external quantum efficiency in absence of TPQ and J_e is a critical current density at EQE/EQE₀ = ½, m = 1, 2, 3 etc. For a nonlinear least-squares data fitting of EQE, the Solver software in Excel [31] and the same method as in our previous work were employed [26]. Thus, to obtain the starting points of fitting, the maxima current densities J_0 were calculated from Eq (2) and data from the literature [32]. A triplet exciton lifetime of 1.6 µs and a rate constant k_{TTA} of 3.0×10^{-12} cm³ s⁻¹ were used for the Ir(ppy)₃ emitter in TCTA host. This value was estimated to be 500 mA cm⁻² for all devices.

The fitted curves based on the TPQ and TTA model agreed well with the experimental data for all devices (i.e. correlation coefficients, R^2 , are 0.999). The value of m = 2 was estimated for all devices. Fig. 7a b show EQE₀ in the absence of the TPQ and TTA exciton deactivation effects of the devices without and with exciton blocking layer. Therefore, the efficiency roll-off at low current density for all devices was primarily caused by the TPQ deactivation mechanism because the calculated EQE0 curves in the absence of TPQ are above in the graphs than EQE0 in the absence of TTA. However, the device with EBL showed a higher Je value of 104 than that of 88 mA cm-2 without EBL, which implies that the device without EBL suffered from more severe the TPQ effect. The values In were estimated to be 107 and 153 mA cm⁻² for the devices without and with EBL, respectively. Taking into account the Je and Jo values, the EBL much more inhibits the triplet-triplet annihilation (TTA) than the triplet-polaron quenching effects in our OLEDs at high current densities. Moreover, for a fitting, a maximum value of width (w) of the exciton formation zone was used to be equal to the thickness of the emitting layer of both devices to 60 nm. Thus, the widths of the exciton formation zones (w) were estimated to be 13 and 18 nm for the devices without and with EBL respectively, using the calculated J_0 by Eq (2). For the device B with EBL, it corresponds to 30% of the total emitting layer compared to the standard device A (20%). In addition, Jeon and Lee showed that an insertion of high triplet energy EBL in the blue phosphorescent OLEDs influenced to the width and stability of an exciton recombination zone [13]. The application of the exciton blocking compounds 1-4 for blue thermally activated delayed-fluorescence (TADF) OLEDs and an investigation of the devices lifetimes are in the progress in our laboratory.

4. Conclusions

In summary, four novel derivatives based on a triphenylamine core have been synthesized as the exciton blocking layer for OLEDs. The compounds showed the high triplet energies of 3.0 eV and high thermal stabilities. The efficiency and low efficiency roll-off of a constructed green OLED with exciton blocking layer have been achieved to be 23.2% corresponding to about the double increasement compared to the referencing device. From the roll-off modeling of OLEDs, the exciton blocking layer much more

128 Table 2

129

inhibits the triplet-triplet annihilation than the triplet-polaron quenching effects at high current densities.

Acknowledgements

K. Ivaniuk thanks for the support from "AmbiPOD" project under grant agreement No 612670 (IRSES-GA-2013-612670). We are grateful to D. Gudeika for MS, L. Peciulyte for TGA and DSC, D. Volyniuk for the electron photoemission measurements and G. Grybauskaite for the valuable comments on the manuscript.

References

- X. Yang, G. Zhou, W.-Y. Wong, Functionalization of phosphorescent emitters and their host materials by main-group elements for phosphorescent organic light-emitting devices, Chem, Soc. Rev. 44 (2015) 8484-8575, http:// dx.doi.org/10.1039/C5CS00424A.
- [2] J.-H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T.-H. Li, S. Sahoo, Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 2974-3002. http://dx.doi.org/10.1039/C4TC02495H.
- [3] C. Murawski, K. Leo, M.C. Gather, Efficiency roll-off in organic light-emitting diodes, Adv. Mater 25 (2013) 6801-6827, http://dx.doi.org/10.1002 ma.201301603.
- [4] M.A. Baldo, C. Adachi, S.R. Forrest, Transient analysis of organic electrophosphorescence. IL Transient analysis of triplet-triplet annihilation, Phys. Rev.
- B 62 (2000) 10967–10977, http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.10967.
 C. Adachi, M.A. Baldo, S.R. Forrest, Electroluminescence mechanisms in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host, J. Appl. Phys. 87 (2000) 8049-8055, http://dx.doi.org/10.1063/1.373496.
- [6] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Me,żyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, P. Di Marco, Quenching effects in organic electrophosphorescence, Phys. Rev. B 66 (2002) 235321, http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.235321.
 [7] Y. Zhang, J. Lee, S.R. Forrest, Tenfold increase in the lifetime of blue phos-
- phorescent organic light-emitting diodes, Nat. Commun. 5 (2014) 5008, ttp://dx.doi.org/10.1038/ncomms6008.
- [8] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, K. Leo, Degradation mechanisms and reactions in organic light-emitting devices, Chem. Rev. 115 (2015) 8449-8503, http://dx.doi.org/10.1021/cr400704v.
- (Y.) Cho, J.Y. Lee, Low driving voltage, high quantum efficiency, high power efficiency, and little efficiency roll-off in red, green, and deep-blue phospho-rescent organic light-emitting diodes using a high-triplet-energy hole trans-[9] Y.J port material, Adv. Mater 23 (2011) 4568-4572, http://dx.doi.org/10.1002/ 2011020 45.
- [10] C.W. Lee, J.Y. Lee, Comparison of tetraphenylmethane and tetraphenylsilane is core structures of high-triplet-energy hole- and electron-transport mate rials, Chem, Eur, J. 18 (2012) 6457-6461, http://dx.doi.org/10.1002/ 201103640.
- [11] J.R. de Moraes, S. Scholz, K. Leo, Influence of the applied charge on the electrochemical degradation in green phosphorescent or ganic light emitting diodes, Org. Electron. 38 (2016) 164–171, http://dx.doi.org/10.1016/ Org. orgel.2016.07.026.
- [12] S.H. Kim, J. Jang, J.Y. Lee, High efficiency phosphorescent organic light-emitting diodes using carbazole-type triplet exciton blocking layer, Appl.
- Phys. Lett. 90 (2007) 223505, http://dx.doi.org/10.1063/1.2742788. [13] S.K. Jeon, J.Y. Lee, Four times lifetime improvement of blue phosph organic light-emitting diodes by managing recombination zone, Org. Electron. 27 (2015) 202–206, http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2015.09.016.
- [14] Y.J.Kang, J.Y. Lee, High triplet energy electron transport type exciton blocking

- materials for stable blue phosphorescent organic light-emitting diodes, Org. Electron. 32 (2016) 109-114, http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2016.02.025. [15] J.-A. Seo, M.S. Gong, S.K. Jeon, J.Y. Lee, C.H. Noh, S.H. Kim, Improved efficiency
- and stable lifetime in blue phosphorescent organic light-emitting diodes us-ing a stable exciton blocking layer, Dyes Pigments 123 (2015) 254-256, http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.08.010.
- [16] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, Y. Taga, Highly efficient phospho-
- M. IKai, S. TOKITO, Y. Sakamoto, I. Suzuki, Y. Taga, Highly efficient prosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 156–158, http://dx.doi.org/10.1063/1.1385182.
 S. Hirata, M. Head-Gordon, Time-dependent density functional theory within the Tamm-Dancoff approximation, Chem. Phys. Lett. 314 (1999) 291–299.
- http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614/99101149-5 [18] Spartan'14 for Windows Version 1.1.2, 1840. Von Karman Avenue, Suite 370, vine, CA,
- [19] S.R. Forrest, D.D.C. Bradley, M.E. Thompson, Measuring the efficiency of organic light-emitting devices, Adv. Mater 15 (2003) 1043-1048, http:// dx.doi.org/10.1002/adma.200302151.
- [20] G.C. Terry, V.E. Uffindell, F.W. Willets, Triplet state of triphenylamine, Nature
- 223 (1969) 1050-1051, http://dx.doi.org/10.1038/2231050a0. B.G. Harvey, A.J. Guenthner, W.W. Lai, H.A. Meylemans, M.C. Davis, L.R. Cambrea, J.T. Reams, K.R. Lamison, Effects of o-methoxy groups on the properties and thermal stability of renewable high-temperature cyanate ester [21] B.G. resins, Macromolecules 48 (2015) 3173-3179, http://dx.doi.org/10.1021/ s.macromol.5b00496.
- [22] X. Liu, B.B.Y. Hsu, Y. Sun, C.-K. Mai, A.J. Heeger, G.C. Bazan, High thermal stability solution-processable narrow-band gap molecular semiconductors, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 16144-16147, http://dx.doi.org/10.1021/ 51008
- [23] B.W. D'Andrade, S. Datta, S.R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M.E. Thompson, Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors, Org. Electron. 6 (2005) 11-20, http:// dx.doi.org/10.1016/j.orge1.2005.01.002.
- [24] S.A. Bagnich, S. Athanasopoulos, A. Rudnick, P. Schroegel, I. Bauer, N.C. Greenham, P. Strohriegl, A. Köhler, Excimer formation by steric twisting in carbazole and triphenylamine-based host materials, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 2380-2387, http://dx.doi.org/10.1021/jp512772j
- [25] J.-L. Bredas, Mind the gap1, Mater. Horiz. 1 (2013) 17-19, http://dx.doi.org/ 10.1039/C3MH00098B.
- 1261 G. Bagdzitmas, G. Grybauskaite, N. Kostiv, K. Ivaniuk, D. Volvniuk, A. Lazauskas, Green and red phosphorescent organic light-emitting diodes with ambipolar hosts based on phenothiazine and carbazole moieties; pho-toelectrical properties, morphology and efficiency, RSC Adv. 6 (2016) 61544-61554, http://dx.doi.org/10.1039/C6RA12692H. [27] Y. Lv, P. Zhou, N. Wei, K. Peng, J. Yu, B. Wei, Z. Wang, C. Li, Improved hole-
- transporting properties of Ir complex-doped organic layer for high-efficiency organic light-emitting diodes, Org. Electron. 14 (2013) 124-130, http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2012.09.042
- [28] K. Goushi, C. Adachi, Efficient organic light-emitting diodes through upconversion from triplet to singlet excited states of exciplexes, Appl. Phys.
- Lett. 101 (2012) 23306, http://dx.doi.org/10.1063/1.4737006. [29] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency, Nature 459 (2009) 234–238, http://dx.doi.org/10.1038/nature08003.
 S. Naka, H. Okada, H. Ormagawa, T. Tsutsui, High electron mobility in bath-
- ophenanthroline, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 197-199, http://dx.doi.org/ 10.1063/1.125701.
- [31] G. Kemmer, S. Keller, Nonlinear least-squares data fitting in Excel spreadsheets, Nat, Protoc, 5 (2010) 267-281, http://dx.doi.org/10.1038/ nprot.2009.182.
- [32] S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, Triplet-exciton quenching in organic phospho-rescent light-emitting diodes with Ir-based emitters, Phys. Rev. B 75 (2007) 125328, http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.125328.

16. Cekaviciute, M., Simokaitiene, J., Sych, G., Grazulevicius, J. V., Jankauskas, V., Volyniuk, D., Stakhira, P., Cherpak, V., & Ivaniuk, K. (2016). Diphenylethenyl- and methylphenylethenyl-substituted triphenylamines as effective hole transporting and emitting materials. Dyes and Pigments, 134, 593– 600. <u>https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.007</u> (**Scopus, Q1**). (результати представлені в розділі 7)

Accepted Manuscript

Diphenylethenyl- and methylphenylethenyl-substituted triphenylamines as effective hole transporting and emitting materials

M. Cekaviciute, J. Simokaitiene, G. Sych, J.V. Grazulevicius, V. Jankauskas, D. Volyniuk, P. Stakhira, V. Cherpak, K. Ivanyuk

PII: S0143-7208(16)30382-5

DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.08.007

Reference: DYPI 5387

To appear in: Dyes and Pigments

Received Date: 3 June 2016

Revised Date: 2 August 2016

Accepted Date: 3 August 2016

Please cite this article as: Cekaviciute M, Simokaitiene J, Sych G, Grazulevicius JV, Jankauskas V, Volyniuk D, Stakhira P, Cherpak V, Ivanyuk K, Diphenylethenyl- and methylphenylethenyl-substituted triphenylamines as effective hole transporting and emitting materials, *Dyes and Pigments* (2016), doi: 10.1016/j.dyepig.2016.08.007.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.



Diphenylethenyl- and methylphenylethenyl-substituted triphenylamines as

effective hole transporting and emitting materials

M. Cekaviciute^a, J. Simokaitiene^a, G. Sych^a, J.V. Grazulevicius^{a^a}, V. Jankauskas^b, D. Volyniuk^a, P. Stakhira^c, V. Cherpak^c, K. Ivanyuk^c

^aDepartment of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Radvilenu

pl. 19, LT-50254, Kaunas, Lithuania

^bDepartment of Solid State Electronics, Vilnius University, Sauletekio al. 9, LT-10222, Vilnius,

Lithuania

^c Lviv Polytechnic National University, S. Bandera 12, 79013 Lviv, Ukraine *Corresponding author: juozas.grazulevicius@ktu.lt (Juozas V. Grazulevicius)

Abstract

Diphenylethenyl- and methylphenylethenyl-substituted triphenylamines were prepared by condensation of trimethoxy-substituted triphenylamines with 2,2-diphenylacetaldehyde or 2-phenylpropionaldehyde respectively. The synthesized compounds were found to be capable of glass formation with glass transition temperatures above 49 °C for methylphenylethenyl-substituted derivatives and above 82 °C for diphenylethenyl-substituted compounds. The ionization potentials of the layers of the derivatives were found to be in the range of 5.31-5.44 eV. Time-of-flight hole drift mobility values of the glassy layer of tri(4-diphenylethenyl-2-methoxyphenyl)amine well exceeded 10⁻² cm²/Vs at high electric fields at room temperature. The clear dependence of the charge mobilities on the positions of methoxy groups was observed. Compounds having methoxy groups at the *meta* positions of triphenylamine groups at the *ortho* positions. Blue-green

emitting OLEDs based on triphenylamine derivatives exhibited relatively high efficiencies (brightness in order 10000 cd/m² and current efficiency from 4 to 10 cd/A) as for the fluorescent OLEDs.

Keywords: star-shaped triphenylamine derivatives, molecular glasses, hole drift mobility, organic light emitting diodes

1. INTRODUCTION

Derivatives of triphenylamine (TPA) represent one of the largest and one of the most widely studied classes of organic electroactive materials [1]. They are successfully used in organic lightemitting diodes (OLEDs) for hole-transporting layers [2,3], as emitters [4] and as hosts of the triplet-emitting layers [5,6], in bulk-heterojunction [7,8] and dye-sensitized solar cells [9-11], electrophotographic photoreceptors [12,13], electrochromic devices [14,15], organic field-effect transistors (OFETs) [16,17]. The current level of development of OLEDs enables their effective application in the low-cost flat panel display technology and in lighting [18]. Improvement of the operation of OLEDs to a great extent depends on the increase of electroluminescence efficiency, in particular on the decrease of the power consumption while providing a high level of brightness. One possible way to achieve this task is the design and synthesizes of new organic multifunctional materials with excellent charge transporting and efficient emitting characteristics [19].

In this work we report on the synthesis and properties of star-shaped methoxy-substituted triphenylamine derivatives with diphenylethenyl or methylphenylethenyl groups. The later groups were introduced by the direct condensation of methoxy-substituted triphenylamines with appropriately substituted acetaldehydes in a similar way as reported earlier [20]. We also report on the fabrication and characterization of OLEDs based on the newly synthesized materials.

2. EXPERIMENTAL METHODS
2.1. Instrumentation

¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded with Varian Unity Inova [300 MHz (¹H), 75.4 MHz (13C)] spectrometer at room temperature. All the data are given as chemical shifts & (ppm) downfield from Si(CH3)4. Infrared (IR) spectra were recorded using PerkinElmer Spectrum GX II FT-IR System. The samples of the solid compounds were prepared in the form of KBr pellets. Mass spectra (MS) were obtained on a Waters ZQ. Elemental analysis was performed with an Exeter Analytical CE-440 Elemental. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out in a nitrogen atmosphere with a TA Instruments Q10 calorimeter at a heating rate Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on of 10°C/min. Mettler TGA/SDTA851e/LF/1100 in a nitrogen atmosphere at a heating rate of 20 °C/min. Melting points were measured with Electrothermal MEL-TEMP melting point apparatus. Absorption spectra of dilute (10⁵ M) solutions in tetrahydrofuran (THF) were recorded on a UV-vis-NIR spectrophotometer Lambda 950 (Perkin-Elmer), Fluorescence spectra, fluorescence quantum yields (Φr) and fluorescence transients of dilute solutions in THF (105 M) or solid films of the compounds were recorded with Edinburgh Instruments LS980 spectrometer. Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out using a micro-Autolab III (Metrohm Autolab) potentiostatgalvanostat equipped with a standard three-electrode configuration. A three-electrode cell equipped with a glassy carbon working electrode, an Ag/AgNO3 (0.01 M in anhydrous acetonitrile) reference electrode and a Pt wire counter electrode were employed. The measurements were done in anhydrous dichloromethane with tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) as the supporting electrolyte under nitrogen atmosphere at a scan rate of 0.1 V/s [21-23]. The measurements were calibrated using an internal standard, ferrocene/ferrocenium (Fc) system. The oxidation potentials (E1/2 vs Fc) for the reversible oxidation were taken as the average values of the anodic and cathodic peak potentials, Epa and Epc, respectively. Ionization potentials (I_p^{ep}) of the films of the synthesized compounds were measured by electron photoemission in air method as

3

described before [24,25]. Hole drift mobilities were measured by a xerographic time of-flight (XTOF) method [12,26,27]. The layer thickness was in the range of 2.9-6.0 µm.

2.2. OLED fabrication

OLEDs were fabricated by means of vacuum deposition of organic semiconductor layers and metal electrodes onto pre-cleaned ITO coated glass substrate under vacuum of 10⁻⁵ Torr. The devices were fabricated by step-by-step deposition of the different organic layers. The layers of compounds 1 or 2 were used as hole-transporting and turquoise light-emitting layers. CuI was used as hole-injecting layer [28]. According to that the work function of CuI is lower than HOMO of 1 or 2 compounds; CuI hole-injecting layer completely reduced the energy barer between ITO and 1 or 2 compounds in fabricated OLEDs. Because of high hole mobility of 1 and 2 and their high LUMO levels (ca. -2 eV), 3,6-di(9-carbazolyl)-9-(2-ethylhexyl)carbazole (TCz1) [29] films were used as effective hole blocking and electron-transporting layers which promote charge balance in the light emitting layer and reduce the energy barrier of electron injection. TCz1 is a versatile compound [27,30,31]. It can be used as an effective electron-injection material, which helps to provide a stepwise electron transfer from the Ca:AI cathode to the emissive layer [29]. (8-Hydroxyquinoline) aluminum (Alq3) was used as electron-transporting and green light-emitting material. Ca layer topped with thick aluminum (Al) layer was used as the cathode.

The structures of the devices were as follows:

Device (A): ITO/Cul/I/TCz1/Ca:Al

Device (B): ITO/Cul/I/Alq3/Ca:Al

Device (C): ITO/Cul/2/TCz1/Ca:Al

Device (D): ITO/Cul/2/Alq3/Ca:Al

The active area of the obtained devices was 3x6 mm.

The density-voltage, luminance-voltage characteristics of OLEDs were measured using a semiconductor parameter analyzer (HP 4145A) in air without passivation immediately after fabrication of the devices. The measurements of brightness were done using a calibrated photodiode [32]. The electroluminescence spectra were recorded with an Ocean Optics USB2000 spectrometer.

2.3. Materials

All the required chemicals, i.e. 2,2-diphenylacetaldehyde, 2-phenylpropionaldehyde, (+/-)-camphor-10-sulfonic acid were obtained from Sigma-Aldrich and used as received. 2,2',2''-Trimethoxytriphenylamine (Mp = 144-147 °C, lit. Mp = 139.5-140 °C [33]) and 3,3',3''-trimethoxytriphenylamine were obtained under Ullmann conditions [34,35].

General procedure for the synthesis of compounds 1-4. They were prepared by condensation of the appropriate o- or m- trimethoxy-substituted triphenylamine derivative (1 g, 2.98 mmol) with diphenylacetaldehyde (2.9 g, 14.8 mmol) or 2-phenylpropionaldehyde (2.0 g, 14.8 mmol) in toluene at a reflux temperature, in the presence of (+/-)-camphor-10-sulfonic acid (0.7 g, 3.0 mmol). The reaction mixtures were stirred at the reflux temperature for 24 h. The reactions were monitored by thin-layer chromatography (TLC). When the reactions were finished the solvent was distilled in vacuum and the crude product was subjected to purification by silica gel column chromatography.

Tris(4-diphenylethenyl-2-methoxyphenyl)amine (1) was prepared according to the general procedure from 2,2°,2°'-trimethoxytriphenylamine and 2,2-diphenylacetaldehyde. The resulting product was purified by column chromatography using the eluent mixture of acetone, dichloromethane and hexane in a volume ratio of 1:1:15. Yellow amorphous powder was obtained after precipitation in methanol with the yield of 1.04 g (40 %). IR v_{max} (KBr): 3076, 3052, 3019 (C-H Ar), 2930 (C-H), 2829 (O-CH₃), 1589, 1505 (C–C Ar), 1279 (C-O-C). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.10 (s, 9H, -OCH₃), 6.36 (s, 3H, Ar), 6.54 (s, 6H, Ar), 6.92 (s, 3H, -C–CH), 7.21-7.32 (m, 30H, Ar). ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 55.00, 112.90, 122.68, 123.58, 127.31, 128.16, 128.68, 130.45, 132.96, 135.86, 140.89, 143.40, 151.90. Elemental analysis for C₆₃H₅₁NO₃: % calcd. C 86.97, H 5.91, N 1.61, O 5.52; % found C 86.39, H 6.16, N 1.73. MS (APCI+, 20V), m/z(%): 871 ([M+H]⁺, 60).

Tri(4-diphenylethenyl-3-methoxyphenyl)amine (2) was prepared according to the general procedure from 3,3°,3°'-trimethoxytriphenylamine and 2,2-diphenylacetaldehyde. The resulting product was purified by column chromatography using the eluent mixture of THF and hexane in volume ratio of 1:20. Yellow crystals were obtained after recrystallization from methanol with the yield of 0.74 g (29 %). Mp = 201-204 °C. IR v_{max} (KBr): 3077, 3055, 3021 (C-H Ar), 2932 (C-H), 2832 (O-CH₃), 1593, 1494 (C–C Ar), 1224 (C-O-C). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₅) δ (ppm): 3.65 (s, 9H, -OCH₃), 6.24 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, Ar), 6.51 (s, 3H, -C–CH), 6.56(d, 3H, *J* = 8.5 Hz, Ar), 7.10 (s, 3H, Ar), 7.18-7.31 (m, 30H, Ar). ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 55.73, 106.61, 116.63, 121.69, 122.78, 127.32, 128.00, 128.57, 130.82, 141.62, 144.09, 147.04, 158.55. Elemental analysis for C₄₃H₅₁NO₅: % calcd. C 86.97, H 5.91, N 1.61, O 5.52; % found C 86.11, H 5.88, N 1.79. MS (APCI+, 20V), m/z(%): 871([M+H]⁺, 100).

Tri[4-(2-mehyl-2-phenylethenyl)-2-methoxyphenyl]amine (3) was prepared according to the general procedure from 2,2°,2°,-trimethoxytriphenylamine and 2-phenylpropionaldehyde. The resulting product was purified by column chromatography using the eluent mixture of acetone, dichloromethane and hexane in a volume ratio of 1:1:15. Yellowish amorphous powder was obtained after precipitation in methanol with the yield of 0.79 g (37 %). IR v_{max} (KBr): 3078, 3053, 3024 (C-H Ar), 2954, 2930 (C-H), 2830 (O-CH₃), 1594, 1506 (C-C Ar), 1276 (C-O-C). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.35-2.38 (m, 9H, -CH₃), 3.61-3.67 (m, 9H, -OCH₃), 6.83-6.87 (m, 3H, Ar), 6.92 (s, 3H, -C-CH), 6.94-6.96 (m, 3H, Ar), 7.32-7.35 (m, 3H, Ar), 7.36-7.44 (m, 9H, Ar), 7.52-7.58 (m, 6H, Ar). ¹¹C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 18.09, 56.11, 113.94, 122.04, 124.35, 126.24, 127.20, 128.23, 128.55, 128.71, 134.35, 136.50, 144.67, 152.89. Elemental analysis for C₄₄H₄₅NO₃: % calcd. C 84.30, H 6.63, N 2.05, O 7.02; % found C 84.53, H 6.72, N 2.01. MS (APCI+, 20V), m/z(%): 684 ([M+H]⁺, 100).

Tri[4-(2-mehyl-2-phenylethenyl)-3-methoxyphenyl]amine (4) was prepared according to the general procedure from 3,3',3''-trimethoxytriphenylamine and 2-phenylpropionaldehyde. The resulting product was purified by column chromatography using the eluent mixture of THF and hexane in volume ratio of 1:50. Yellowish amorphous powder was obtained after precipitation in

6

methanol with the yield of 0.24 g (12 %). IR v_{max} (KBr): 3051, 3022 (C-H Ar), 2931 (C-H), 2832 (-O-CH₃), 1594, 1496 (C–C Ar), 1213 (C-O-C). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.28-2.33 (m, 9H, -CH₃), 3.72-3.77 (m, 9H, -OCH₃), 6.68-6.78 (m, 3H, Ar), 6.80 (s, 3H, -C–CH), 6.97 (s, 3H, Ar), 7.31-7.34 (m, 3H, Ar), 7.36-7.44 (m, 9H, Ar), 7.58-7.63 (m, 6H, Ar). ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 17.89, 55.88, 107.00, 116.23, 122.36, 123.00, 126.28, 127.20, 128.49, 130.83, 136.53, 144.27, 147.55, 158.36. Elemental analysis for C₄₈H₄₅NO₃: % calcd. C 84.30, H 6.63, N 2.05, O 7.02; % found C 84.45, H 6.98, N 2.08. MS (APCI+, 20V), m/z(%): 684 ([M+H]⁺, 100).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis and characterization

The synthetic route towards the appropriate arylethenyl-substituted triphenylamines is shown in Scheme 1. Compounds 1-4 were prepared by one-step procedures from the appropriate trimethoxysubstituted triphenylamines by: condensation with 2,2-diphenylacetaldehyde or toluene 2-phenylpropionaldehyde in at reflux. temperature, the presence in. of (+/-)-camphor-10-sulfonic acid. All the compounds were purified by column chromatography. They were identified by elemental analysis, IR-, ¹H NMR-, ¹³C NMR- spectroscopies and mass spectrometry. The synthesized compounds were found to be soluble in common organic solvents such as THF, toluene, chloroform.



Scheme 1. Synthetic route of compounds 1-4.

3.2. Thermal properties

The thermal characterization of the synthesized compounds was performed by DSC and TGA under a nitrogen atmosphere. The thermal characteristics are summarized in Table 1. The synthesized compounds (1–4) showed high thermal stability. The temperatures of the onsets of the thermal degradation (T_{dec}) were found to be lower for compounds 3, 4 having methylphenylethenyl substituents (354 and 373 °C respectively) than for compounds 1, 2, containing diphenylethenyl groups (418 and 439 °C respectively). Compounds 1, 3, 4 were isolated after the synthesis as amorphous powders, while compound 2 was isolated as a crystalline substance. All the synthesized compounds (1–4) were found to be able to form molecular glasses. The glass transition

temperatures of diphenylethenyl-substituted triphenylamines (1, 2) were found to be higher than those of the corresponding methylphenylethenyl-substituted derivatives (3, 4). This observation can be explained by the larger conformation lability because of smaller substituents in the samples of compounds 3 and 4.

<Table 1>

3.3. Optical and photophysical properties

Absorption and fluorescence spectra of the synthesized compounds are shown in Fig. 1. The absorption spectra of dilute solutions in THF of the derivatives are dominated by two absorption bands. The wavelengths of absorption maxima of the higher-energy bands (at ca 300 nm) were found to be close to that of triphenylamine [36]. The lower-energy absorption bands were similar in character and position. To evaluate these absorption bands density functional theory (DFT) calculations employing the B3LYP functional were performed for compounds 1-4. The spectroscopic properties of the molecules were calculated using a time dependent density functional theory method (TDDFT), in conjunction with 6-31G(d,p) basis set with the Gaussian 09 program [37]. Absorption peaks witch appears in the range of 358-395 nm correspond to HOMO→LUMO and HOMO \rightarrow LUMO+1 electronic transitions contributing to the S₀ \rightarrow S₁ and S₀ \rightarrow S₂ excitations. HOMO orbitals are localized on the triphenylamine core. LUMO and LUMO+1 orbitals are localized on two of arylethenyl sidearms with contribution from triphenylamine core. The absorption edges of diphenylethenyl-substituted compounds (1, 2) were red shifted with respect of the absorption edges of the corresponding methylphenylethenyl-substituted derivatives (3, 4) due to the increased conjugated systems [38]. The similar regularity was observed for the fluorescence spectra (Fig. 1). Fluorescence intensity maxima of diphenylethenyl-substituted compounds (1, 2) exhibited bathochromic shifts with respect of the maxima of methylphenylethenyl-substituted compounds (3, 4). Moreover, fluorescence intensity maxima of o-methoxytriphenylamine-based 9

derivatives (1, 3) exhibited bathochromic shifts compared to those of *m*-methoxytriphenylaminebased derivatives (2, 4). The emission spectra of the solid films of compounds 1–4 were found to be without vibronic features and were situated in between those of the dilute solutions in toluene (less polar) and in THF (more polar). The emission intensity maxima of the solutions of these four compounds in THF showed red-shifts with respect to those of the solutions in toluene. The solvatochromic effect was larger (ca. 24 nm) in the case of *ortho*-methoxy-substituted compounds 1 and 3, compared with that observed for *meta*-methoxy-substituted compounds 2 and 4 (8-16 nm).

<Table 2>

<Figure 1>

Fluorescence quantum yields (Φ_T) of the dilute solutions in THF, toluene and of the solid films of compounds 1–4 are given in Table 2. The dilute solutions of *a*-methoxytriphenylamine-based derivatives 1 and 3 exhibited higher emission quantum yields than those of their *m*-methoxytriphenylamine-based counterparts 2 and 4. Φ_T values observed for the dilute solutions of methylphenylethenyl-substituted compounds (3, 4) were found to be higher than those of diphenylethenyl-substituted compounds (1, 2). Φ_T values for the amorphous films of the synthesized compounds were found to be close and ranged from 2 to 3%. Fluorescence decay curves of the dilute solutions compounds 1–4 demonstrated mono-exponential decay profiles (Fig. 2). χ^2 values and weighted residuals were used as the goodness-of-fit criteria. Fluorescence life times (τ) of the dilute solutions of methylphenyl-substituted compounds (3, 4) were found slightly longer than those of the corresponding diphenyl-substituted compounds (1, 2).

<Figure 2>

3.4. Electrochemical, photoelectrical and charge transporting properties

Electrochemical properties of the synthesized compounds were studied by cyclic voltammetry (CV). The cyclic voltammograms of compounds 1-4 show the reversible oxidation steps with the peak height varying linearly with sweep rate and the same values of anodic and cathodic peak currents [39] (Fig. 3). The shapes of cyclic voltammograms were found to be similar for all the studied compounds. The electrochemical data are summarized in Table 3. The ionization potential values (Iper) were determined from the values of the first oxidation potential with respect to ferrocene (Fc). The ionization potential values of the synthesized compounds were found to be very close and ranged from 4.88 to 4.94 eV. The electron affinities (EA²²) were determined from the optical energy band gaps (Eg and ionization energy values. They ranged from -2.13 to -1.83 eV. The ionization potentials (I_0^{ep}) of the layers of compounds 1-4 were established by electron photoemission method in air (Fig. 4). The I_{μ}^{op} values of the compounds ranged from 5.31 to 5.44 eV. Both methods of estimation of ionization potentials revealed the same trend. The ionization potentials (Ip) values of the dilute solutions of methylphenyl-substituted compounds (3, 4) were found slightly lower than those of the corresponding diphenyl-substituted compounds (1, 2). Ip values of o-methoxytriphenylamine-based compounds (1, 3) were found to be lower than those of m-methoxytriphenylamine-based compounds (2, 4).

<Table 3>

<Figure 3>

<Figure 4>

Time of flight measurements were used for the estimation of charge-transporting properties of the synthesized compounds. Fig. 5 shows electric field dependencies of hole drift mobilities (μ) for the layers of compounds 1–4. All the studied compounds showed linear dependencies of hole mobilities (μ) on the square root of the electric field. The hole-drift mobility values are summarized in Table 3. Diphenylethenyl-substituted compounds (1, 2) showed higher charge mobilities than the corresponding methylphenylethenyl-substituted derivatives (3, 4). Moreover, *meta*-methoxy-substituted compounds 2 and 4 exhibited higher charge mobilities than *ortho*-methoxy-substituted compounds 1 and 3. The highest hole mobility was observed for the layer of compound 2. It exceeded 10⁻² cm²/Vs at high electric fields.

<Figure 5>

3.5. Electroluminescent devices

Compounds 1 and 2 were tested in the structures of electroluminescent devices (OLEDs). Fig. 6 shows electroluminescence spectra of the OLEDs, the structures of which are described in the experimental part. The shapes of the electroluminescence spectra of the devices A and C are similar to those of fluorescence spectra of the solid films of 1 and 2, respectively. Taking into account the values of HOMO and LUMO energy levels (Fig. 7 a), TCz1 was used as an electron-injection as well as hole blocking material in devices A and C. The devices B and D containing layers of Alq3 were characterized by broad emission bands with bathochromic shifts compared with the fluorescence spectra of vacuum deposited films of 1 and 2. The electroluminescence of the devices B and D originate from the superposition of the emission bands 1 or 2 with those of Alq3. We assume that the electron-hole recombination takes place at the volume of the layers of 1 or 2 and Alq3 which provides excited states in these species under application of the external electric field.

<Figure 6>

<Figure 7>

It is evident from energy-band diagrams of the devices shown in Figure 7 that there are almost no energy barriers for injection of holes from Cul into HOMO level of 1 or 2. The similar situation is observed for electron injection from Ca into the LUMO level of Alq3 or TCz1. Thus it can be assumed that effective double-carrier injection was possible. Characteristics of the devices A-D are shown in Figure 8. All the devices exhibited relatively high efficiencies as for the fluorescent OLEDs. High current efficiency of devices A and B is mainly due to excellent electron blocking properties of 1 and 2 as well as hole blocking properties of Alq3 [40] and TCz1. The recombination zone is located at the organic-organic interface, away from ITO and Ca contacts. In such a way, quenching of electroluminescence is reduced [41]. The turn-on voltages of devices B and D as well as of devices A and C are close due to similarity of their structures (Fig. 8 a). The turn-on voltages of the devices are low (ca. 3.0-3.5 V) showing the absence of energy barriers for both holes and electrons in the devices. The applied voltages were of the same order reaching of 15 V for all the devises (Fig. 8 a). The current density of device B was lower than that observed for the other devices (Fig. 8 a). This observation can be explained either by the difference in hole mobilities of compounds 1 (4.2×10⁻³ cm²/Vs) and compound 2 (7.9×10⁻³ cm²/Vs) or by the different balance of charges in the structure of device B.

<Figure 8>

Conclusions

We synthesized and characterized new derivatives of methoxytriphenylamine having diphenylethenyl or methylphenylethenyl moieties as substituents and studied their thermal, optical

photophysical and photoelectrical properties. The synthesized triphenylamine derivatives were found to constitute glass-forming materials with glass transition temperatures being in the range of 49-102 °C as characterized by differential scanning calorimetry. Electron photoemission spectra of the amorphous films of the materials revealed ionization potentials of 5.25–5.55 eV. Time-of-flight hole mobilities in the solid amorphous layers of synthesized arylethenes reached 10⁻² cm²/V·s at high electric fields. All blue-green emitting OLEDs based on triphenylamine derivatives exhibited relatively high efficiencies (brightness in order 10000 cd/m² and current efficiency from 4 to 10 cd/A) as for the fluorescent OLEDs.

Acknowledgements

This work was supported by the Horizon 2020 ICT29-2014 project PHEBE (grant No 641725).

References

 Iwan A, Sek D. Polymers with triphenylamine units: photonic and electroactive materials. Prog. Polym Sci 2011;36:1277–1325.

[2] Duan LA, Hou LD, Lee TW, Qiao JA, Zhang DQ, Dong GF, Wang LD, Qiu Y. Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes. J Mater Chem 2010;20:6392–6407.

[3] Zhong CM, Duan CH, Huang F, Wu HB, Cao Y. Materials and devices toward fully solution processable organic light-emitting diodes. Chem Mater 2011;23:326–340.

[4] Zhang Q, Ning ZJ, Tian H. 'Click' synthesis of starburst triphenylamine as potential emitting material. Dyes Pigm 2009;81:80–84.

[5] Chaskar A, Chen HF, Wong KT. Bipolar host materials: a chemical approach for highly efficient electrophosphorescent devices. Adv Mater 2011;23:3876–3895.

[6] Tao YT, Yang CL, Qin JG. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. Chem Soc Rev 2011;40:2943–2970.

[7] Yasuda T, Shinohara Y, Matsuda T, Han LY, Ishi-i T. Improved power conversion efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells using a benzothiadiazole–triphenylamine polymer. J Mater Chem 2012;22:2539–2544.

[8] Dutta P, Yang W, Eom SH, Lee SH. Synthesis and characterization of triphenylamine flanked thiazole-based small molecules for high performance solution processed organic solar cells. Org Electron 2012;13:273–282.

[9] Cai SY, Hu XH, Zhang ZY, Su JH, Li X, Islam A, Han LY, Tian H. Rigid triarylamine-based efficient DSSC sensitizers with high molar extinction coefficients. J Mater Chem A 2013;1:4763– 4772.

[10] Singh SP, Roy MS, Thomas KRJ, Balaiah S, Bhanuprakash K, Sharma GD. New triphenylamine-based organic dyes with different numbers of anchoring groups for dye-sensitized solar cells. J Phys Chem C 2012;116:5941–5950.

[11] Metri N, Sallenave X, Plesse C, Beouch L, Aubert PH, Goubard F, Chevrot C, Sini G. Processable star-shaped molecules with triphenylamine core as hole-transporting materials: experimental and theoretical approach. J Phys Chem C 2012;116:3765–3772.

[12] Borsenberger PM, Weiss DS. Organic photoreceptors for xerography. New York: Marcel Dekker; 1998.

[13] Sato H, Hirai H, Son JM, Preparation of charge transporting polymers. J Synth Org Chem Jpn 2001;59:372–376.

[14] Yen HJ, Lin HY, Liou GS. Novel starburst triarylamine-containing electroactive aramids with highly stable electrochromism in near-infrared and visible light regions. Chem Mater 2011;23:1874–1882.

[15] Yen HJ, Liou GS. Novel blue and red electrochromic poly(azomethine ether)s based on electroactivettriphenylamine moieties. Org Electron 2010;11:299–310.

[16] Zhao ZJ, Li ZF, Lam JWY, Maldonado JL, Ramos-Ortiz G, Liu Y, Yuan WZ, Xu JB, Miao Q, Tang BZ. High hole mobility of 1,2-bis[4'-(diphenylamino)biphenyl-4-yl]-1,2-diphenylethene in field effect transistor. Chem Commun 2011;47:6924–6926.

[17] Yu XG, Yu JS, Zhou JL, Huang J, Jiang YD. Hole mobility enhancement of pentacene organic field-effect transistors using 4,4",4"-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino] triphenylamine as a hole injection interlayer. Appl Phys Lett 2011;99:063306-1–063306-3.

[18] Wang B, Helander MG, Qiu J, Puzzo DP, Greiner MT, Hudson ZM, Wang S, Liu ZW, Lu ZH. Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic. Nature Photon 2011;5:753-757.

[19] Jin R, Tang S, Sun W. Rational design of donor-π-acceptor n-butyl-1,8-naphthalimide-cored branched molecules as charge transport and luminescent materials for organic light-emitting diodes. Tetrahedron 2014;70:47–53.

[20] Malinauskas T, Tomkute-Luksiene D, Daskeviciene M, Jankauskas V, Juska G, Gaidelis V, Arlauskas K, Getautis V. One small step in synthesis, a big leap in charge mobility: diphenylethenyl substituted triphenylamines. Chem Commun 2011;47:7770–7772.

[21] Zhan X, Risko C, Amy F, Chan C, Zhao W, Barlow S, Kahn A, Bredas J-L, Marder S.R. Electron affinities of 1,1-diaryl-2,3,4,5-tetraphenylsiloles: direct measurements and comparison with experimental and theoretical estimates. J Am Chem Soc 2005;127:9021–9029.

[22] Qiao Y, Wei Z, Risko C, Li H, Bredas J-L, Xu W, Zhu D. synthesis, experimental and theoretical characterization, and field-effect transistor properties of a new class of dibenzothiophene derivatives: from linear to cyclic architectures. J Mater Chem 2012;22:1313–1325.

[23] Kaafarani BR, El-Ballouli AO, Trattnig R, Fonari A, Sax S, Wex B, Risko C, Khnayze RS, Barlow S, Patra D, Timofeeva TV, List EJW, Bredas J-L, Marder SR. Bis(carbazolyl) derivatives of pyrene and tetrahydropyrene: synthesis, structures, optical properties, electrochemistry, and electroluminescence. J Mater Chem C1 2013;1:1638–1650.

[24] Malinauskas T, Daskeviciene M, Kazlauskas K, Su HC, Grazulevicius JV, Jursenas S, Wu CC, Getautis V. Multifunctional red phosphorescent biscyclometallated iridium complexes based on 2phenyl-1,2,3-benzotriazole ligand and carbazolyl moieties. Tetrahedron 2011;67:1852–1861.

[25] Lygaitis R, Grazulevicius JV, Gaidelis V, Jankauskas V, Sidaravicius J, Tokarski Z. 9-(4-Methoxyphenyl) carbazolyl-containing hydrazones for optoelectronic applications. Mol Cryst Liq Cryst 2005;427:407–418.

[26] Montrimas E, Gaidelis V, Pazera A. The discharge kinetics of negatively charged se electrophotographic layers. Lith J Phys 1966;6:569–576.

[27] Vaezi-Nejad SM. Xerographic time of flight experiment for the determination of drift mobility in high resitivity semiconductors. Int J Electron 1987;62:361–384.

[28] Stakhira P, Cherpak V, Volynyuk D, Ivastchyshyn F, Hotra Z, Tataryn V, Luka G. Characteristics of organic light emitting diodes with copper iodide as injection layer. Thin Solid Films 2010;518:7016-7018.

[29] Tsai MH, Hong YH, Chang CH, Su H-C, Wu CC, Matoliukstyte A, Simokaitiene J, Grigalevicius S, Grazulevicius JV, Hsu CP. 3-(9-carbazolyl)carbazoles and 3,6-di(9carbazolyl)carbazoles as effective host materials for efficient blue organic electrophosphorescence. J Adv Mater 2007;19:862-866.

[30] Cherpak VV, Stakhira PY, Volynyuk DYu, Simokaitiene J, Tomkeviciene A, Grazulevicius JV, Bucinskas A, Yashchuk VM, Kukhta AV, Kukhta IN, et al. 3,6-Di(9-carbazolyl)-9-(2-ethylhexyl)carbazolebasedsingle-layer blue organic light emitting diodes. Synth Met 2011;161:1343-1346.

[31] Stakhira P, Khomyak S, Cherpak V, Volyniuk D, Simokaitiene J, Tomkeviciene A, Kukhta NA, Grazulevicius JV, Kukhta AV, Sun XW, et al. Blue organic light-emitting diodes based on pyrazolinephenyl derivative. Synth Met 2012;162:352–355.

[32] Volyniuk D, Cherpak V, Stakhira P, Minaev B, Baryshnikov G, Chapran M, Tomkeviciene A, Keruckas J, Grazulevicius JV. Highly efficient blue oleds based on intermolecular triplet-singlet energy transfer. J Phys Chem C 2013;117:22538–22544.

[33] Bushby RJ, McGill DR, Ng KM, Taylor N. p-Doped high spin polymers. J Mater Chem 1997;7(12):2343–2354.

[34] Vajiravelu S, Lygaitis R, Grazulevicius JV, Gaidelis V, Jankauskas V, Valiyaveettil S. Effect of substituents on the electron transport properties of bay substituted perylene diimide derivatives. J Mater Chem 2009;19:4268–4275.

[35] El-Khouly ME, Ju DK, Kay K-Y, D'Souza F, Fukuzumi S. Supramolecular tetrad of subphthalocyanine–triphenylamine–zinc porphyrin coordinated to fullerene as an "antennareaction-center" mimic: formation of a long-lived charge-separated state in nonpolar solvent. Chem Eur J 2010;16:6193–6202.

[36] Amthor S, Noller B, Lambert C. UV/Vis/NIR spectral properties of triarylamines and their corresponding radical cations. Chem Phys 2005;316:141–152.

[37] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian Inc. Wallingford CT;2009.

[38] Chen Y, Huang W, Li C, Bo Z. Synthesis of fully soluble azomethine-bridged ladder-type poly(p-phenylenes) by Bischler–Napieralski reaction. Macromolecules 2010;43:10216–10220

[39] Bushby RJ, Kilner CA, Taylor N, Vale ME. Disjoint and coextensive amminium radical cations: a general problem in making amminium radical cation based high-spin polymers. Tetrahedron 2007;63:11458–11466

[40] Brütting W, Berleb S, Mückl AG. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. Org Electron 2011;2:1–36.

[41] Lee ST, Gao ZQ, Hung LS. Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes. Appl Phys Lett 1999;75:1404–1406.

TABLES

Compound	Т _{ш.} ℃	T_g, C	T_{dec} , C
1	-	82	418
2	200	102	439
3	-	55	354
4	-	49	373

Table 1. Thermal characteristics of compounds 1-4.

Tg estimated by DSC at heating rate of 10 °C/min; N2 atmosphere; second heating scan.

Tdee estimated by TGA at a heating rate of 20 °C/min; N2 atmosphere.

Chillip Mark

Table 2. Optical and photophysical characteristics of the dilute (10⁻⁵ M) solutions in THF and neat

	Solution						Eller		
Compound		1	n THF			in tolu	ene		•
	$\hat{\lambda}_{abc}^{max}, nm$	λ_F^{\max} , nm	$\Phi_{F_3}\%$	¢ ns	χ²	λ_F^{max}, nm	$\Phi_{F_2}\%$	λ ^{man} , nm	0 6 %
1	291, 395	511	12	0.57	1.256	488	14	497	3
2	286, 394	486	2	0.18	1.301	478	2	484	3
3	262, 358	469	30	1.51	1,127	444	33	466	2
4	272, 362	446	14	0.58	1.111	430	16	445	3

films of compounds 1-4.

 λ_{abs}^{max} – absorption maximum.

 λ_F^{\max} – emission maximum (λ_{ex} = 310 nm).

 Φ_F – quantum yield,

 τ – fluorescence life time measured at λ_{μ}^{max} ($\lambda_{ex} = 310$ nm).

 χ^2 – least squares fitting of experimental fluorescence decay data.

م م ر

Compound	E _{1/2} vs Fe, V	$E_g^{opt a}$ eV	$I_{\rho}^{cv,b}$ eV	<i>EA^{cv,c}</i> eV	I_{P}^{epd} eV	μ ₀ , cm ² /Vs	μ _k ." cm²/Vs
1	0.08	2.80	4.88	2.09	5.31	2.6-10-4	4.2.10-3
2	0.14	2.81	4.94	2.13	5.39	7.1.10-4	7.9-10-3
3	0.09	3.04	4.89	1.86	5.33	1.6.10*5	6.5-10-4
4	0.18	3.06	4.98	1.83	5.44	3-10-4	5.8-10-3

ACCEPTED MANUSCRIPT

Table 3. Ip, EA, Eg energies and hole mobility data for compounds 1-4.

^a The optical band gap estimated from the edges of electronic absorption spectra.

^b The ionization potentials measured by electrochemical studies Ip -4.8+E_{1/2}vsFc [21].

^c The electron affinities calculated using equation $EA^{cv} = I_p^{cv} - E_g^{opt}$,

^d The ionization potentials measured by electron photoemission in air method;

* Mobility value at 6.4-10⁵ V/cm field strength.

FIGURES



Figure 1. Absorption spectra of dilute (10^{-5} M) solutions in THF (solid lines) and fluorescence spectra of dilute solutions in THF and toluene and of the solid films of compounds 1-4 ($\lambda_{es} = 310$ nm).



Figure 2. Fluorescence decay curves of dilute (10⁻⁵ M) solutions in THF (grey points) of compounds 1–4 (λ_{ex} = 310 nm). Lines mark exponential fits to the experimental data. Fluorescence lifetimes (1) and least squares fitting of experimental data (χ^2) are indicated.





Figure 3. Cyclic voltammograms of dilute solutions of compounds 1+4 in dichloromethane recorded at 25 °C at the sweep rate of 0.1 V/s

CERTER AND



Figure 4. Electron photoemission spectra of the films of compounds 1-4 recorded in air at 25 °C.

Contra And



Figure 5. Electric field dependencies of hole drift mobilities for the layers of compounds 1-4.

Chilling and a second



Figure 6. Electroluminescence spectra of OLEDs.

Control And



Figure 7. Energy-band diagrams of the devices A, C (a) and B, D (b).

Chiefter MAR



Figure 8. Current density-voltage and luminance-voltage characteristics (a) and current efficiency-current density characteristics (b) of OLEDs

Diphenylethenyl- and methylphenylethenyl-substituted triphenylamines as effective hole transporting and emitting materials

M. Cekaviciute, J. Simokaitiene, G. Sych, J.V. Grazulevicius, V. Jankauskas, D. Volyniuk, P. Stakhira, V. Cherpak, K. Ivanyuk

Highlights

- Diphenylethenyl- and methylphenylethenyl-substituted triphenylamines were prepared.
- Their glass transition temperatures ranged from 99 to 102 °C.
- Hole mobilities exceeded 10⁻² cm²/Vs at high electric fields.
- Blue-green OLEDs showed brightness of 10000 cd/m²; current efficiency of 10 cd/A.

A CRATER AND

17. Bagdziunas, G., Grybauskaite, G., Kostiv, N., Ivaniuk, K., Volyniuk, D., & Lazauskas, A. (2016). Green and red phosphorescent organic light-emitting diodes with ambipolar hosts based on phenothiazine and carbazole moieties: Photoelectrical properties, morphology and efficiency. RSC Advances, 6(66), 61544-61554. https://doi.org/10.1039/C6RA12692H (Scopus, Q2). (результати представлені в розділі 7)



Introduction

Phosphorescent organic light-emitting diodes (PhOLEDs) containing transition metal complexes as emitters have attracted much attention, because they can achieve a high efficiency of light emission through harvesting both singlet and triplet excitons." Generally, PhOLEDs can use both singlet and triplet excitons via intersystem crossing and spin-orbital coupling. which is caused by rare transition elements such as Ir and Pt.* Particularly, a high theoretical internal quantum efficiency of PhOLEDs is suitable to achieve high performance operational

triplet exciton concentration increased via reduction of triplettriplet annihilation (TTA) and triplet-polaron quenching (TPQ) influence in the emitting layer is a method for prevention of efficiency reduction in PhOLED." For this purpose the hostdopant systems in the emitting layer are used.4 Mowever, the efficiency of PhOLEDs tends to decrease with the increasing brightness. It is important to note that the host materials designed for PhOLEDs have to fulfill the simple and cheep synthesis requirements: firstly, not more than 2-3 stages starting from the commercially available compounds are preferable. Further, the triplet energy $\{E_{t}\}$ of the host material must be higher than that of the dopant in order to facilitate an efficient energy transfer from the host to the dopant and not vice rerse." The suitable values of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital [LUMO] energy levels are required to facilitate hole and electrons admission from the adjacent hole-transporting and electrontransporting layers to emitting layer, respectively. What is more, it is important to maintain good balance of carrier

Department of Delposer Chemistry and Technology, Kuunas University of Technology, K. Davansko at. 10, 15'05423, Kusmar, Likhannia, K-mall, gintantas hopdzionoogi gnullion

⁻Eric Palytechnic National University, S. Ausdara 12, 19813 Inte, Editable

Institute of Maximila Science of Kannas University of Technology, K. Aurusaido a. 18, LT-ictatt Alama, Lifeania

[†] Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1422783 and 1411736. For ISI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1099/cearteeth

Paper

mobilities and the ambipolar semiconductors properties in order to achieve significant electron and hole recombination zone through the emitting layer and to decrease the efficiency roll-off.4 The effective excitation process in host-guest doped emitting layer under the electric field can be divided into two mechanisms. One is an energy transferred from the host to guest molecules through the Förster or Dexter mechanisms (in this case, the absorption spectra of guest should match with the emission spectra and a high quantum yield of the host is required). Another mechanism is to generate emission is the direct recombination of the injected charges (carrier trapping) in the emitting layer (in this case, the guest emitter should have the lower HOMO and LUMO energy levels than host to facilitate the hole and electron injection into emitter). On the other hand, the carbazole⁴ and phenothazine² derivatives have been widely used as the host and hole injection materials in PhOLEDs due to their suitable HOMOs energies and good hole-transporting ability.

Focusing on the technological aspects of PhOLED fabrication, specifically, the physical vapor deposition (PVD) process parameters guide the path to the final performance of the PhOLEDs. The lack of understanding the device multilayer structure and property relationships have led to many downfalls throughout scientific exploration of this area. The surface morphology of organic/inorganic layers in PhOLED highly depends on the molecular structure of corresponding organic/ inorganic material.* Additionally, the random fluctuations, which are inherent in the PVD deposition process, can create growth front roughness, undesirable in most of the PhOLED structural architectures; the noise competes with surface smoothing processes, such as surface diffusion, to form a rough morphology if the experiment is performed at either relatively low temperature and/or at a high deposition rate.528 Therefore, the unpredictable landscape of the complex on the surface of the individual layer should be always taken into consideration when presenting the performance of the characteristics of newly fabricated PhOLED devices.

Herein, we report on two bipolar host materials for green and red PhOLEDs based on carbazole as acceptor and phenothiazine as donor moieties *i.e.* 10,10'-(9-ethyl-9#-carbazole-3,6-



Scheme 1 Synthesis of CzBisPhen and CzMonoPhen

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 2015

diyl)bis(1017-phenothiazine) (CzBisPhen) and 10-(3-ethyl-917carbazol-3-yl)-1017-phenothiazine (CzMonoPhen) (Scheme 1). The influence of linking topology on the thermal and photophysical properties of these compounds were investigated by the density functional theory (DFT) and experimental observations. Importantly, the effect of surface morphology of organic/ inorganic layers on newly fabricated PhOLED device performance via atomic force microscopy (AFM) was analyzed. The correlation between the changes in surface morphology and the estimated widths of the exciton formation zone was demonstrated.

Results and discussion

Synthesis and characterization

The similar compounds that contain carbazole and phenothiazine moieties were earlier synthesized by applying the conditions of conventional Ullmann reaction. The reactions were successfully accomplished by using the iodinated carbazole derivatives.¹⁶⁻⁰¹ In our work, we used easily synthesized Besubstituted carbazole compounds. CxBisPhen and CxMono-Phen were synthesized by the palladium-catalyzed Buchwald-Hartwig reactions between Be-substituted carbazole derivative and phenothiazine. The optimized Buchwald-Hartwig reaction was carried out in refluxing toluene in the presence of bis(tritert-butylphosphine)palladium(0) (Pd(r-Bu₃Pl₃) as the catalyst and potassium tert-butoxide as the strong base, yielded the desired compounds in relatively high yields (Scheme 1).

The target compounds were crystallized to yield pure solid compounds. The chemical structures of the target compounds were confirmed via X-ray crystallography (Fig. 1), also ¹H and ¹¹C nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and the mass spectrometry (MS) measurements (for the details see in ES1[†]).

The Oak ridge thermal ellipsoid plot (ORTEP) molecular illustrations of CzBisPhen and CzMonoPhen (CCDC 1445785 and 1445786) are presented in Fig. 1 and S1.[†] The relevant crystallographic data are summarized in Table S1.[†] The cell constants and the orientation matrix of both compounds (for data collection) corresponded to a primitive triclinic cell and a space group were determined to be PI. Interestingly, two different conformers (Conf1 and Conf2) of CzBisPhen and the



Fig. 1 Crystal structures of CzBisPhen and CzMonoPhen with displacement ellipsoids drawn at 50% probability level.

RSC Adv, 2016, 6, 61544-61554 | 61545

View Article Online Paper

RSC Advances

dimethylformamide (DMF) solvent molecules in cell were observed (Fig. S5[†]). The torsion angles (C3-C4-C13-C14) between the carbazole and phenothiazine moieties of 75.8° and 84.8° were established for CzBisPhen and CzMonoPhen, respectively. These data are in good agreement with the torsion angles calculated by DFT and confirm that the moieties are perpendicular to each other.

The thermal transitions of the compounds were studied by differential scanning calorimetry (DSC) (Fig. 53†) and thermogravimetric analysis (TGA) under nitrogen atmosphere (Fig. 54†). The temperature values of 5% mass loss (T_{devern}) estimated by TGA at a heating rate of 20 °C min⁻¹ were found to be 419 and 327 °C for CzBisPhen and CzMonoPhen, respectively. The TGA curve of CzBisPhen compound demonstrated the evaporation of DMF solvent which is in the crystal lattice at temperature range from 200–250 °C. The presence of DMF in the crystals was proved by X-ray crystallography and NMR analysis. In this case, the decomposition temperature of the CzBisPhen compound was calculated from the second decrease of the curve.

Photophysical properties and DFT calculations

Firstly, we quantified the suitability of CzBisPhen and CzMonoPhen as hosts for PhOLEDs. The DFT calculations are useful for the predictions of semiconductor properties like the energies of the first exited singlet (S₁) and triplet (T₁) states of molecules, the energies of frontier molecular orbitals (FMO) and the charge-transporting properties via single-particle approximation method.¹⁴ The conformer distributions of CzBisPhen and CzMonoPhen were obtained employing the Monte Carlo and DFT simulations (for details see in ESI⁺).

The dihedral angles between the carbazole and phenothiazine moieties for the minimum energy conformers of CzMonoPhen were found to be -82.8" and 98.6" and the Boltzmann populations were found to be 54% and 29% for Conf1 and Conf2, respectively. The difference of energy between the conformers was found to be 1.56 kJ mol-1. This value is relented to $k_BT = 2.48$ kJ mol⁻¹ at room temperature (where k_B is Boltzmann constant and T is temperature). From these data, the dynamic equilibrium between conformers via the vibration ("flap") of phenothiazine moiety at room temperature was proposed. However, the rotation of this moiety is impossible because of the energy barrier rotation reaching ca. 400 kJ mol-1 (Fig. S5a[†]). The similar results were obtained for CzBisPhen. Three minimum energy conformers with the Boltzmann populations of 37%, 33% and 30% for Conf1, Conf2 and Conf3, respectively, were observed. Interestingly, the conformers Conf1 and Conf2 were observed in a crystal structure of CzBisPhen.

To get hints about the hole and electron mobilities of the lowest energy conformers of CzBisPhen and CzMonoPhen molecules, the electronic molecular orbital distributions were examined through the estimation of frontier orbitals (HOMO and LUMO) energies by DFT. The HOMO dispersion on phenothazine and the LUMO dispersion on carbazole moieties for both molecules were observed. (Fig. 2) The HOMO/LUMO levels of CzBisPhen and CzMonoPhen (from DFT calculations) were

61546 | RSC Adv., 2016, 6, 61544-61554



Fig. 2 Frontier orbitals (HOMO and LUMO) of CzBisPhen and CzMonoPhen.

estimated to be -4.91/-1.28 eV and -4.80/-1.00 eV, respectively. It can be presumed from the molecular orbital diagrams that CzBisPhen and CzMonoPhen may exhibit similar electron transport character because of LUMO which are delocalized on the carbazole moiety for both molecules. However, dissimilar hole cartying properties of these compounds were predicted from this study.

In addition, the vertical energies of the singlet S_1 and triplet T_1 first exited states of CaBisPhen and CzMonoPhen were estimated by using a time dependent (TD)-DFT theory and the B3LYP/6-31G(d,p) method in vacuum. The energies of the first exited singlet and triplet states of the molecules were estimated to be 3.00/3.08 eV and 2.65/2.69 eV for CaBisPhen and CzMonoPhen, respectively.

The experimental photophysical properties (UV-vis and PL spectra) (Fig. 3) of CzBisPhen and CzMonoPhen were examined by UV-vis and photoluminescence (PL) spectrometry analytical techniques. The data are summarized in Table 1. The optical band gaps estimated from red edge absorption onset using the



Fig. 5 Normalized UV-vis and PL emission spectra of dilute solutions of CzBisPhen and CzMonoPhen in THF at room temperature at 77 K.

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 2016

Paper

View Article Online

RSC Advances

Table 1 Photophysical characteristics of CzBisaPhen and CzMonoPhen"

Comp.	λ _{sin} *	2 ₀₀ *	QY	S ₁	Ti	HOMO	LUMO	IP"
	(nm)	(nm)	(in THF/solid, %)	(exp/theo ₁ eV)	(exp/theo, eV)	(exp/theo, eV)	(exp ⁴ /theo, eV)	(solid, eV)
CzilisPhen	327, 300, 256	483	1.03/1.32	3.03/3.00	2.61/2.65	-4.95/-4.91	-1.55/-1.28	5.25
CzMonoPhen	330, 297, 260	448	0.07/0.56	3.09/3.08	2.60/2.69	-4.95/-4.90	-1.45/-1.00	5.10

⁴ Decomposition temperature at 5% loss of mass (T_{dec100}) estimated by TGA at a heating rate of 20 °C min⁻¹. DSC measurements were done at a heating rate of 10 °C min⁻¹ under nitrogen atmosphere.⁴ Absorption and fluorescence spectra of dilute THF solutions (cz. 10⁻¹ M), ⁴ HOMO energies calculated by the formula HOMO = $-1.40(gV_{CN}) - 4.60$.⁴ LUMO energies calculated by subtracting the hand gap energies from HOMO energies via formula LUMO = HOMO + E_{cr} ⁴ IP energies evaluated from of the electron photoemission spectra of thin solid films.

formula E = hc/i were found to be 3.31 and 3.40 eV for CzBisPhen and CzMonoPhen, respectively. For the better understanding of the electronic properties of carbazole and phenothazine based compounds, the excitation energy as the energy of singlet-singlet electronic transition was estimated by the TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p) method and polarizable continuum model (PCM) of THF (x = 7.6). Importantly, the significant similarities between the theoretical and experimental UV-vis spectra were observed (Fig. S6 and Table S2[†]). The oscillator strengths for $S_0 \rightarrow S_1$ attributed to HOMO \rightarrow LUMO transition for both compounds are very low (ca. 0.0001). It leads to low intensity of the absorption bands. This transition has an intramolecular charge transfer (CT) character. Moreover, this CT transition is spatially forbidden because HOMO and LUMO are delocalized on the phenothazine and carbazole moieties, respectively. These moieties are perpendicular to each other (vide supra). A very small overlap of the frontier orbitals (vide infra) indicates the low emission quantum yields of the compounds. However, the small overlap of the frontier molecular orbitals is created on ambipolar transport of hole and electron over the phenothazine and carbazole moieties, respectively. This effect is due to the presence of indirect band gap for the recombination of carriers.46 The absorption band of CzBisPhen and CzMonoPhen at cz. 300 nm has the $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ symmetry forbidden characters on the phenothazine and carbazole moieties, respectively, since the orbitals on the carbazole moiety are oriented along the symmetry axis.16 The highest oscillator strength (i.e. ca. f = 0.72) of excitations at ca. 260 nm is a mixture of the fully allowed π - π * transitions of both conjugated chromophores (Table S2[†]).

From the onsets of fluorescence spectra (Fig. 3) of the solution of the compounds in tetrahydrofuran (THF) the first excited singlet state (S₄) energies were estimated at room temperature. The energies of S₁ were found to be 3.03 and 3.09 eV for the **CrBisPhen** and **CrMonoPhen**, respectively. The emission quantum yields of the compounds in THF solution ($c \sim 10^{-8}$ mol 1⁻¹) and in solid state were found to be lower than 1% (Table 1). This observation is in good agreement with the results of TD-DFT calculations indicating a very small overlap of the frontier orbitals and the low oscillator strengths of the first transitions. The phosphorescence spectra of the solutions of the synthesized compounds in THF were recorded at 77 K. The first excited triplet state (**T**₁) energy (E_T) was estimated from the onset of the highest energy peak of phosphorescence spectra. The triplet energies of CzBisPhen and CzMonoPhen were found to be 2.61 and 2.60 eV, respectively. This data gives a good consistency with the theoretical results by the emission spectra (vide supra). These values of E_T are sufficiently high for the application of the compounds as host materials for green and red PhOLEDs.

The electrochemical properties of CzBisPhen and CzMono-Phen were investigated by cyclic voltammetry (CV). This method was also used for the estimation of ionization potential (IP) in the solution. In addition, the ionization potentials in solid state layers of the compounds were measured by an electron photoemission method in air. The electron photoemission spectra are shown in Fig. 4b.

The IP values (or HOMO values via Koopmans' theorem: IP = -HOMO) for CzBisPhen and CzMonoPhen were estimated from CV curves of the solutions of the compounds in dichlormethane (Fig. 4a) and found to be 4.86 eV and 4.85 eV, respectively. These values are in good agreement with the results of the theoretical calculations, which showed the HOMO values of -4.91 and -4.80 eV for CzBisPhen and CzMonoPhen, respectively (vide supra). The ionization potentials of the solid samples of the materials, which correlate with the IP values in the solution, were determined from the electron photoemission spectra and found to be 5.25 and 5.10 eV for CzBisPhen and CzMonoPhen, respectively (Fig. 4b). These observations show that the introduction of phenothazine moiety increase the HOMO energy levels relative to those of the corresponding carbazole derivatives.⁴⁷ The reduction signals up to -2.5 V rs. Fc were not observed in CV curves of CzBisPhen and CzMonoPhen. The experimental LUMO energy values were estimated from the optical band gaps and the experimental IP values, found to be -1.55 and -1.45 eV for CzBisPhen and CzMonoPhen, respectively. The LUMO energy values obtained from the theoretical calculations were of -1.28 and -1.00 eV for CzBisPhen and CzMonoPhen, respectively. This mismatch can be explained by the employment of the optical band gap for the estimation of the experimental LUMO energy. The optical band gap is not identical to the electrochemical band gap. The energy difference between the optical and electrochemical band gaps corresponds to the exciton dissociation energy.⁴⁴ Yoshida and Yoshizaki showed that more accurate LUMO values of the compounds are received from DFT theoretical calculations.²⁹ The experimental and theoretical HOMO and LUMO energy levels are summarized in Table 1.

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 2016

RSC Adv. 2005, 6, 61544-61554 | 61547

RSC Advances

 5.0×10^{4}

4.0x10

 $0.0x10^{2}$

1.0x10

-1.0x10

aie. 6.0 0.2 0.41

Electric current. 2.0x10² Califis Phen Californi Ph

a destinite d Paper



5.4 5.6

5.5

Fig. 4 Cyclic voltammoorams (a) and electron photoemission spectra (b) of CzMonoPhen and CzBisPhen

1.0 1.2 1.4

D6 0.5

Electric optential, V

Charge-transporting properties

To evaluate the charge-transporting properties of CzMonoPhen and CzBisPhen, the hole (μ_h) and electron (μ_a) mobilities were measured by the Time-of-Flight (ToF) technique (Fig. 5 and S89). The current transients for holes and electrons for CzMonoPhen and CzBisPhen were analyzed and visualized in Fig. S9 and Table S3.[†] CzMonoPhen and CzBisPhen showed an ambipolar charge transport. Electron mobility of 1.56 × 10⁻⁴ cm² (V s)⁻¹ at an electric field of 6.73×10^{1} V cm⁻¹ was observed for the layer of CzBisPhen, while hole mobility was lower by ca. one order of magnitude (4 × 10⁻⁸ cm² [V s]⁻¹ at electric field of 6 × 10^8 V cm⁻¹). The only slight differences were observed for μ_b and a of CzMonoPhen compared to those of CzBisPhen due to similarity of their molecular structures. Furthermore, the holes carrier mobility values of CzBisPhen and this molecular mixture in weight proportion 1 : 1 with bisphenol Z polycarbonate were previously published.^{10,12} However, the samples were prepared by casting the solutions and the electron mobilities were not dense ted.

A theoretical evidence of ambipolar charge transition and a molecular origin of differences in hole and electron mobility in amorphous layers of the CzMonoPhen and CzBisPhen compounds were estimated. According to the Holstein small polaron limit, a charge is localized on a single organic molecule. The Marcus-Hush model" (1) describes the rate of charge transfer between molecules:

$$k_i = \frac{2\pi}{\hbar} |H_i|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi \lambda k_B T}} \exp \left(-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_B T}\right) \times \exp \left(-\frac{cFd}{k_B T}\right)$$

(1)

where k_i is the electron transfer rate constant for pathway i, H_i is the electronic coupling between the initial and final states, λ is the reorganization energy (i), ΔG^0 is the total Gibbs free energy change for the electron transfer reaction, $k_{\rm B}$ is the Boltzmann constant and T is the absolute temperature (298 K). However, an electric field influence on activation energy (not on ΔG^{0}) was proposed. In support of this idea, Pivrikas et al. found that the electric field has impacted on activation energy of electron transport in the fullerene diodes.14 In this case, the inverted

Marcus regime at the highest electric field values in our simulations is not possible. In this exponential component e is the elementary charge (1.602 \times 10⁻¹⁹ C), F is the applied external electric field strength, and d_i is the distance for pathway i between the neighboring donor-donor (D-D) for the holes and acceptor-acceptor (A-A) moieties for the electrons. In this work, the crystal structures of CzMonoPhen and CzBisPhen were used to generate a wide variety of the possible hopping pathways (dimmers) shown in Fig. S10.[†]

sia

Photon energy (eV)

62 ńл

60

The charged sites are polarized by its surrounding environment and an external electric field, which in turn would cause additional energy shift.²⁴ Therefore, ΔG^0 is the energy deference of the initial and final state of the charge transfer process. The Gibbs free energy was approximated to a following formula (2)

$$\Delta G^0 = P^+ + cFd_i \qquad (2)$$

where P[±] is a polarization energy for the holes and electrons, respectively. The polarization energy [P" and P"] measures the contribution from intermolecular interactions in the crystal to hole and electron transport levels and includes both the electrostatic and polarization contributions. The P⁴ energies are defined as the difference between the solid state and gas phase values of ionization potential and electron affinity, respectively. The values (P*, P*) were calculated and averaged using data from the all dimmers and monomers. The values were estimated to be (-0.36, -0.29 eV) and (-0.32, -0.28 eV) for CzBisPhen and CzMonoPhen, respectively. A good correlation between the theoretical and experimental charge mobilities was observed using this approximation in our previous work.15

The reorganization energy may be defined as the relaxation energy of a molecule from the geometry of neutral state to the charged (anion and cation) state and from the charged to the neutral state. The reorganization energy (λ) values were calculated by the adiabatic potential energy surface method.⁴⁴ These values for the model compounds were calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) level in vacuum according to the following con (3):

$$\lambda = [E^{\pm}(g^{0}) - E^{\pm}(g^{\pm})] + [E^{0}(g^{\pm}) - E^{0}(g^{0})]$$
 (3)

61548 | RSC Adv. 2016; 6, 61544-61554

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 2016

In this equation, *E* corresponds to the energy of the neutral molecule (g^0) in the geometry of the cationic/anionic species (g^0) . The energies of reorganization for holes (λ_i) were found to be 0.38 and 0.39 eV and for electrons (λ_i) were found to be 0.26 and 0.22 eV for CzBisPhen and CzMonoPhen, respectively. These results show that the reorganization energies for holes are approximately two times higher than for electrons and the higher carrier motilities for electron were prognosticated for the both CzBisPhen and CzMonoPhen compounds.

The coupling integrals are one of the key parameters determining charge carrier mobility. The integrals H_i for the pathways (see Fig. S10†) between molecules *m* and *n* were obtained by the site-energy overlap correction method (4)²⁶ at the longrange corrected hybrid density functional w897X-D and 6-31G(d,p) basis set in vacuum.

$$H_{i} = \frac{H_{mm}^{0} - \frac{1}{2}S_{mm}(H_{mm} + H_{m})}{1 - S_{mm}^{-2}}$$
(4)

where H_{mn}^0 is the electronic coupling (transfer) matrix element, S_{mn} is the overlap integral, and $H_{mm(m)}$ are the energies of the neutral and charged dimmer states.

The diffusion coefficient (D) for the all migrations of the electrons or holes in the dimmers is given by the eqn (5):

$$D = \frac{1}{2N}\sum_{i} d_i^2 k_i P_i$$
 (5)

where N is the dimensionality (N = 3) and d_i is the distance between the neighboring D–D for the holes and A–A moieties for the electrons in dimmer i, and P_i is a probability of charge migration. The molecular dynamics (Monte Carlo) simulations based on the empirical force fields can be used to obtain a wellequilibrated amorphous structure of the organic solids.⁴⁰ However, the energies of intermolecular interactions are not considered in this method. Therefore, the injection sites with equal probability are used. The probability of sites was estimated by using Boltzmann distribution depending on the intermolecular interaction energy difference ΔE_i and temperature. Therefore, the evolution equation for P_i is given by

$$P_{i} = \frac{k_{i}}{\sum_{i} k_{i}} \times \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E_{i}}{k_{B}T}\right)}{\sum_{i} \exp\left(-\frac{\Delta E_{i}}{k_{B}T}\right)}$$
(6)

The intermolecular interaction energies between the molecules in dimmers were estimated using the basis set superposition effect (BSSE) concept and at the wB97X-D/6-31G(d,p) method. The final drift mobility (μ) in the absence of electric field was calculated according to the Einstein eqn (7) using the single-step approximation:

$$\mu = \frac{eD}{k_BT}$$
(7)

The four and five hooping pathways for CzBisPhen and CzMonoPhen were detected from the crystals structures (Fig. 510[†]). However, a similar structure of CzMonoPhen pathway 1 as 5 of CzBisPhen was predicted and optimized by DFT. Molecule CzBisPhen has an intermolecular interaction with the DMF molecules in crystal. Furthermore, this interaction energy was estimated to be −37.1 kJ mol⁻¹ and it is much lower than energy of dimmer 5 (−58.0 kJ mol⁻¹).

For CzBisPhen, the most effective pathways 1, 2, 4 and 5 for holes show highest transfer integrals of 59.5, 64.0, 56.5 and 44.2 meV, respectively. However, for electrons, the most effective pathways are 1 and 2 (305 and 50.2 meV, respectively) due to the parallel and antiparallel orientation of the acceptor (carbazole) moieties, respectively. However, the significant site probabilities for pathways 2 and 5 were estimated to be 0.874 and 0.122 because they have the strongest intermolecular interactions energies of -59.9 and -58.0 kJ mol respectively. In the case of CzMonoPhen compound, the significant site probabilities for pathways 1 and 3 were estimated to be 0.765 and 0.235, respectively. The coupling integrals of holes/electrons are of 42.2/11.1 and 0.25/74.8 meV, respectively. Therefore, the ambipolar charge transitions for both compounds can be predicted due to the balanced coupling integrals for holes and electrons. Moreover, the hole and electron transport is due to the electron hopping between the dies of phenothazine and carbazole moieties, respectively. All data of the calculations are summarized in Table 54.⁹

The calculated mobility dependence on electric field for the amorphous layers shows a good qualitative agreement with the experimental results. For example, the experimental and theoretical charge mobilities of holes and electrons for CzBisPhen at 3.9×10^{1} V cm⁻¹ electric field were determined and estimated to be the $1.5 \times 10^{-5}/1.1 \times 10^{-5}$ and $9.8 \times 10^{-5}/7.3 \times 10^{-5}$ cm² (V s)⁻¹ values, respectively. These data for CzMonoPhen at 4.3 × $10^8\,V\,cm^{-1}$ electric field were estimated to be the $1.2\times10^{-8}/1.0$ \times 10 $^{-8}$ and 4.7 \times 10 $^{-8}/4.1$ \times 10 $^{-1}$ cm 2 (V s) $^{-1}$ values, respectively. However, if a probability of charge migration is simulated and used without a supramolecular analysis than the mobilities of electrons cannot account for compounds (Fig. 5). The calculated charge mobilities and dependence on the applied electric field are close to those obtained by the ToF method. Therefore, the analyzed compounds CzBisPhen and CzMono-Phen theoretically may have the ambipolar semiconductors properties.

Fabrication and characterization of PhOLEDs

To test the synthesized compounds CzBisPhen and CzMono-Phen as the host materials, the phosphorescent light emitting devices were fabricated employing the PVD process. 4,4',4"-Tris [phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA) was utilized for the preparation of hole-transporting layer. 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen) served as the electrontransporting and hole-blocking material. Tris[2-phenylpyridinato- C^2 ,N]iridium(m) (Ir(ppy)₃) and bis[2-(1-isoquinolinyl- N]phenyl-C](2,4-pentanedionato- O^2 , O^2]iridium(m) (Ir(piq)₃-(acac)) served as the emitting materials. The top calcium layer was deposited as the cathode which was protected by





aluminum. The structures of PhOLEDs were as following: ITO/ CzBisPhen:Ir[ppy]₃ (45 nm)/Bphen (35 nm)/Ca:Al (device IA); ITO/CzMonoPhen:Ir[ppy]₃ (45 nm)/Bphen (35 nm)/Ca:Al (device IB]; ITO/m-MTDATA (30 nm)/CzBisPhen:Ir[ppy]₃ (20 nm)/Bphen (30 nm)/Ca:Al (device IIA); ITO/m-MTDATA (30 nm)/ CzMonoPhen:Ir[ppy]₃ (20 nm)/Bphen (30 nm)/Ca:Al (device IIB); ITO/m-MTDATA (30 nm)/CzBisPhen:Ir[piq]₃[acac) (20 nm)/ Bphen (30 nm)/Ca:Al (device IIIA); ITO/m-MTDATA (30 nm)/ CzMonoPhen:Ir[piq]₂[acac) (20 nm)/Bphen (30 nm)/Ca:Al (device IIIB). The energy diagrams of the fabricated PhOLEDs are shown in Fig. 6. The all energy levels of used materials are given in Table S5.[†]

The electroluminescence (EL) spectra of the fabricated PhOLEDs were characterized by green and red emissions with the Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) chromaticity coordinates (x, y) of (0.30; 0.63) and (0.68; 0.31) for the green and red devices, respectively. In addition, the EL spectra of the studied PhOLEDs were very similar to photoluminescence spectra of $Ir(ppy)_1$ and $Ir(piq)_2(acac) dyes^{47}$ confirming that EL originated from the guests materials. The emissions of the hosts **CzBisPhen** and **CzMonoPhen** were characterized by the maximum at 475 and 445 nm, respectively. The emission bands of *m*-MTDATA and Bphen were not observed in the EL spectra of the devices. The energy diagrams



Fig. 6 Energy diagrams of the devices.

shown in Fig. 6 indicate the efficient injection of holes from the hosts CzBisPhen and CzMonoPhen to the dopants Ir(ppy)₃ and Ir(piq)₃(acac). The electrons are injected into the Ir(m) dyes and they are transported through the layers of dyes. The barriers of electron injection from the ETL to Ir(m) dyes and are lower than the barriers of injection from the ETL to the host molecules. Therefore, the mechanism of emission generation is the direct recombination of the injected charges (carrier trapping) in the emitting layer.

Fig. 7 demonstrate of the current density versus voltage and luminance versus voltage plots of the fabricated devices. The values of 2.5 V of the turn-on voltage (V_{m}) for the devices IIA and IIB were observed, while V_{m} of 3.8 V were recorded for *m*-MTDATA-layer-free devices for the devices IA and IB (V_{m} were taken at 10 cd m⁻²). This result confirms the improvement of the charge balance after the introduction of the additional holetransporting *m*-MTDATA layer which reduced the potential barrier for holes in the devices IIA and IIB.

The use of additional *m*-MTDATA layer as a holetransporting layer also leads to the improvement of other characteristics of the devices. The brightness maxima of 27 262 cd m⁻³ and 58 974 cd m⁻¹ (at 7.5 V) were recorded for the devices IIA and IIB respectively, while the maximum brightness of 2698 and 3235 cd m⁻³ were observed for the devices IA and IB, respectively, at the same voltage (Fig. 7). The V_{an} of 2.5 V and the maximum brightness of 59 558 cd m⁻³ and 59 110 cd m⁻³ were observed for devices IIIA and IIIB, respectively (Fig. 7). The maximum current efficiency of 74.1 cd A⁻¹ and the maximum power efficiency of 47.5 lm W⁻¹ were established for the device IIB (Fig. 7b and c, Table 2). The maximum brightness observed for the devices fabricated in this work is comparable with that of the recently developed PhOLEDs with the similar architecture.⁴⁴

Simulation of roll-off of PhOLEDs

The quenching processes such as triplet-triplet annihilation (TTA) and energy transfer to the polarons of the charged molecules (triplet-polarons quenching (TPQ)) contribute to the roll-off in a quantum efficiency of PhOLEDs at high brightness.⁴

View Article O

Pape

RSC Advances





(8)

Under the TTA process conditions, the EQE values of PhOLEDs can be calculated from eqn (8)²⁶

$$\frac{\text{EQE}}{\text{EQE}} = \frac{J_0}{4J} \left(\sqrt{1 + \frac{8J}{J_0}} - 1 \right)$$

where EQE₀ is external quantum efficiency in the absence of TTA and f_{0} is the current density at EQE/EQE[0] = 1/2. This current density f_{0} can be estimated from eqn (9)⁴⁰

$$J_0 = \frac{4\alpha r}{r^2 k_{TTA}}$$

where e is an electron charge, w is a width of the exciton formation zone, τ is a triplet exciton lifetime and k_{TTR} is a rate constant of the TTA process.

Under TPQ process conditions, the EQE can be calculated from eqn (10)**

$$\frac{EQE}{EQE_{e}} = \left[1 + \left(\frac{J}{J_{e}}\right)^{\frac{1}{n-1}}\right]$$
(10)

(9) where EQE₀ is external quantum efficiency in the absence of TPQ and J_n is a current density at EQE/EQE[0] = 1/2, m = 1, 2, 3 efc.

Device	V _{ne} /V at 50 cd m ⁻²	Maximum brightnessend mark	Maximum current efficiency/ed A-*	Maximum power efficiency/fm W ⁻¹	Maximum EQE/%
IA.	1.5	4995 (9.0 V)	6.89	5.4	1.8
10	3.5	3235 (7.5 V)	4.45	2.5	1.16
IIA.	2.5	29 913 (6.5 V)	49.4	34.1	12.9
108	2.5	58 974 (7.5 V)	74.3	47.5	20.0
IIIA.	1.5	\$9.558 (10.0 V)	28.3	40.6	7.2
ELCR.	3.0	59 110 (10.0 V)	37.4	29.6	10.5

The purral a 41 the Royal Secarly of Chemistry 2008

RSC Adv. 2018. 6, 62544-82554 | 61551
RSC Advances

To obtain the starting points of fitting, the maximum current densities J_0 were calculated from the data of the literature¹⁶ and by using eqn (9). The triplet exciton lifetimes of 1.6 and 1.1 µs and the rate constants k_{TTA} of 3.0×10^{-12} and 1.4×10^{-12} cm³ s⁻¹ were used for $Ir(ppy)_1$ and $Ir(piq)_2[acac]$, respectively. For fitting the maximum values of widths of the exciton formation zone were used to be equal to the thickness of emitting layer of IAB devices to 45 nm and of the IIAB and IIIAB devices to 20 nm. The maximum values of J_0 were estimated to be 170 (375 for IAB) and 760 mA cm⁻² for $Ir(ppy)_1$ and $Ir(piq)_2[acac]$ dyes, respectively. The widths of the exciton formation zones were estimated by using the calculated J_0 by eqn (9). The data of simulation are given in Table S6 and Fig. S11.[†]

As shown in Fig. S11,[†] the fitted curves are in good agreement with the experimental data for all the devices with the correlation coefficients (R^2) over 0.999. The value of m = 1 was estimated for all the devices. The calculated Jo values of the devices IA and IB containing no hole-transporting layer (HTL) were found to be lower than those estimated for the other devices (63 and 51 mA cm⁻², respectively). In these cases, the barriers of hole injection to the emitting layer were found to be 0.50 and 0.65 eV for CzBisPhen and CzMonoPhen hosts, respectively (Fig. 6). In addition, the higher values of the turn-on voltages (Vm) of 3.5 V for the devices IA and IB were observed as compared to the devices IIA and IIB which showed V_{in} of 2.5 V (Table 2). Therefore, the relatively low amounts of holes are injected to the emitting layer and the low concentrations of the exitones are generated. The high J₀ values of 110 and 146 mA cm⁻² and the considerable widths of the exciton formation zone w of 13 and 17 nm were estimated for the best performed devices IIA and IIB, respectively. In these cases, holes are very well injected to CzBisPhen and CzMonoPhen hosts and the barriers for hole injection from HTL to the emitting layer are 0.10 and 0.25 eV for CzBisPhen and CzMonoPhen hosts, respectively. On the other hand, electrons are injected from ETL to the emitting layer and are transported through Ir(iii) dyes. The barriers of electron injection from ETL to Ir(n) dyes are lower than the barriers of electron injection from ETL to the molecules of hosts (see Fig. 6). Therefore, the high values of J_a were estimated to be 145 and 156 mA cm⁻² for the devices IIA and IIB, respectively. However, the TTA and TPQ processes are influenced equally for the devices IIA and IIB. The highest Ja values of 519 and 620 mA cm⁻² were calculated for red devices because the triplet exciton lifetime of Ir(piq)_a(acac) is lower than of Ir(ppy)_b. Therefore, the TPQ process is dominating in red emitting PhOLEDs IIIA and IIIB.

Morphological and structural characterization of host-guest emission layers

The morphology of the PVD layers of the mixtures of the hosts (CcllisPhen and CzMonoPhen) and Ir(m) emitters were examined by the atomic force microscope (AFM). Fig. 8a shows typical AFM 3D topographical image of CzBisPhen:Ir(ppy), layer acquired in air using contact mode. The topography shows a random distribution of the surface mounds oriented with the different angles to each other, without a preferred direction. A mean height of the surface structures was determined to be of ca. 4.8 nm. The root mean square roughness (R_{η}) was found to be 1.62 nm. The surface of the layer of **CrBisPhen:**Ir(ppy)₃ is dominated by the valleys with skewness $(R_{\eta h})$ value of -0.11 and has a platykurtic distribution of the morphological features with R_{he} value of 2.89 indicating of the relatively few high peaks and the low valleys. Fig. 8b shows surface topography of **CrMonoPhen:**Ir(ppy)₃ layer. The mean height of the surface structures was determined to be of ca. 3.8 nm. In contrast to the **CrBisPhen:**Ir(ppy)₃ layer, the surface exhibited positive R_{hh} value of -0.49 indicating that the surface is dominated by peaks. The surface exhibited the leptokurtic distribution of the morphological features indicating relatively many high peaks and low valleys.

The AFM 3D topographical images of CzBisPhen and CzMonoPhen hosts with Ir(piq)2(acac) guest are shown on Fig. 8c and d. The CzBisPhen:Ir[piq]2(acac) layer exhibited the highest R_ value of 2.03 nm with randomly distributed surface structures having a mean height of ca. 4.9 nm. Similarly to CzBisPhencIr(ppy)3 layer, surface follows the platykurtic distribution with R_{bu} value of 2.56. The CzMonoPhen:Ir(pig)₂(acac) layer (Fig. 8d) exhibited the lowest R_a value of 0.48 nm following the leptokurtic distribution of the morphological features with $R_{\rm hu}$ value of 4.33. The surface structures for this layer had the mean height of ~2.3 nm. The summary of surface morphology parameters is shown in Table S7.[†] The AFM analysis results suggest that the lower R₀ values can be achieved with CzMonoPhen host as compared to CzBisPhen. In order to provide systematic establishment of AFM results, the ITO layer and m-MTDATA deposited on ITO was also measured. The characteristic AFM 3D topographical images of ITO and m-MTDATA layers are shown in Fig. S12 together with morphological parameters indicated in Table S7.† It can be seen that all mixtures of layers do not follow the surface topography that of m-MTDATA.

CzBisPhen and CzMonoPhen showed relatively similar properties like hole mobilities (i.e. electrons are transported over Ir(n) dyes in the devices), the working potentials, the energies of the singlet and triplet states and the thermal properties. However, the significant effect of the morphology of the evaporated layers of the mixtures of CzBisPhen and CzMono-Phen with Ir(m) dyes was observed on brightness and efficiency of the studied PhOLEDs (Fig. 7 and Table 2). The self-assembly phenomena between host and Ir(n) dyes molecules during the deposition process is depended on the differences in the surface morphological evolution.14 It was shown previously that the surface and interface roughness is the critical factor responsible for the properties of electrical devices. The flat interface which has the low R_{μ} value can improve the current injection between the layers and it can promote the hole/ electron balance which is favorable for the recombination of the exiton.13 Additionally, it was observed in our work that the R_a values correlate well with the width of exciton formation zone w (Table S67). The layers of CzMonoPhencir(ppy)3 and CzMonoPhen:Ir(piq)₂(acae) exhibited the lower R_n values (i.e. 1.14 and 0.48 nm) (Table S5†) and wider w (i.e. 17 and 16 nm).

View Article Online RSC Advances



Fig. 8 Characteristics of the APM 3D topographical images with a normalized Z axis in nm of (a) CzBisPhen/ir(ppy)₃, (b) CzMonoPhen/ir(ppy)₃, (c) CzBisPhen/ir(pig)₅(acac) and (d) CzMonoPhen/ir(pig)₅(acac) layers.

Therefore, Fig. 9 illustrates the influence of R_q for the surface of emitting layer on a width of exciton formation zone. The probabilities of excitons formation in the zones between the HTL/EL and EL/ETL interfaces are inversely proportional to R_q of the HTL and EL layers because a concentration of emitter is reduced due to mixing them with the HTL and ETL compounds, respectively. Thus, it is suggested that the low R_q values of host:guest emission layers contribute to the higher brightness and efficiency of the studied PhOLEDs.

The X-ray diffraction patterns at grazing incidence (XRDGI) angle of 1.50° of as-deposited CzBisPhen:Ir(ppy)₈ and CzMonoPhen:Ir(ppy)₈ layers are showed in Fig. S2a and b of ESL? The both host-guest emission layers exhibited a broad peak, characteristic of an amorphous structure. In addition, the very similar diffractograms for the mixtures of CzBisPhen and CzMonoPhen hosts with Ir(piq)₂(acac) guest were observed (Fig. S2c and d?). Such amorphous layers are favorable for OLEDs since crystallization and aggregation significantly affect the device stability and lifetime.⁴⁴ The amorphous materials also



Fig.9 Visualization of influence of R_q of the surface of emitting layer on a width of exciton formation zone. exhibit the excellent processability, homogeneity and isotropic properties, which are required for the high quality OLEDs.³⁴

Conclusion

Two low-molar-mass compounds based on the phenothiazine as donor and the carbazole as acceptor moieties were synthesized and investigated. The computational studies were well supported by the experimental findings. The compounds exhibited appropriate ionization potentials of 5.10 and 5.25 eV and good ambipolar charge transporting properties. The time-of-flight hole and electron drift mobilities in its layers approached 10⁻¹ and 10⁻⁴ cm2 (V-1 s-1) at high electric fields, respectively. The ambipolar semiconductors properties of the amorphous layers for both compounds were proved by the experimental and Marcus hooping theory methods. The maximum power and external quantum efficiencies up to 47.5/40.6 lm W-1 and 20.0/10.5% of green and red PhOLEDs, respectively, were observed. The quenching processes such as a triplet-triplet annihilation and tripletpolarons quenching which contribute to the roll-off in a quantum efficiency of PhOLEDs were investigated. The triplettriplet annihilation and triplet-polarons quenching processes are influenced equally for green devices. The triplet-polarons quenching process is dominating in red emitting PhOLEDs. The considerable widths of the exciton formation zone of 17 and 16 nm were estimated for best performed devices. The layers of CzMonoPhen:Ir(ppy)a and CzMonoPhen:Ir(piq)a(acac) exhibited the lower roughness values R_q (i.e. 1.14 and 0.48 nm) and wider widths of the exciton formation zone (i.e. 17 and 16 nm).

Experimental section

The details of organic synthesis, ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopies

Paper

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 2015

RSC Advances

(FT-IR) and spectra electrospray ionisation mass spectrometry (ESI-mass), curves of thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis, photographs and details of atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction analysis of the monocrystals and thin layers, details of (time-dependent) density functional theory ((TD)-DFT) calculations, atomic Cartesian coordinates, device fabrication and characterization are presented in ESI.[†]

Acknowledgements

This research was funded by a grant (No. MTEPI-P-15008) from the R&D and Innovation Fund of Kaunas University of Technology. K. Ivaniuk thanks for the support from "AmbiPOD" project (IRSES-GA-2013-612670). We are grateful to D. Gudeika and L. Pečiułyte for the TGA, DSC and MS measurements and J. V. Gražulevičius for the valuable comments on the manuscript.

References

- B. Minaev, G. Baryshnikov and H. Agren, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 1719–1758.
- 2 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, 1998, 395, 151– 154.
- 3 C. Murawski, K. Leo and M. C. Gather, Adv. Mater., 2013, 25, 6801–6827.
- 4 J.-H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T.-H. Li and S. Sahoo, J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 2974–3002.
- 5 B. Diouf, W. S. Jeon, R. Pode, J. H. Kwon, B. Diouf, W. S. Jeon, R. Pode and J. H. Kwon, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2012, 2012, e794674.
- 6 Y. Tao, C. Yang and J. Qin, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 2943– 2970.
- 7 Y. Park, B. Kim, C. Lee, A. Hyun, S. Jang, J.-H. Lee, Y.-S. Gal, T. H. Kim, K.-S. Kim and J. Park, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 4843–4850.
- 8 X. Xing, L. Zhong, L. Zhang, Z. Chen, B. Qu, E. Chen, L. Xiao and Q. Gong, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 25405–25408.
- 9 M. Pelliccione and T. M. Lu, in Evolution of Thin Film Morphology, Springer, New York, 2008, pp. 1–10.
- 10 M. M. Ling and Z. Bao, Chem. Mater., 2004, 16, 4824-4840.
- 11 G. Blazys, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius, V. Gaidelis, V. Jankauskas and V. Kampars, J. Photochem. Photobiol., A, 2005, 174, 1–6.
- 12 J. Sun, H. Jiang, J. Zhang, Y. Tao and R. Chen, New J. Chem., 2013, 37, 977–985.

- 13 J. Simokaitiene, J. V. Grazulevicius, V. Jankauskas, R. Rutkaite and J. Sidaravicius, Dpts Pigm., 2008, 79, 40–47.
- 14 P. Kordt, J. J. M. van der Holst, M. Al Helwi, W. Kowalsky, F. May, A. Badinski, C. Lennartz and D. Andrienko, Adv. Funct. Mater., 2015, 25, 1955–1971.
- 15 R. P. Ortiz, H. Herrera, C. Seoane, J. L. Segura, A. Facchetti and T. J. Marks, Chem. Eur. J., 2012, 18, 532-543.
- 16 A. Bucinskas, G. Bagdziunas, A. Tomkeviciene, D. Volynyuk, N. Kostiv, D. Gudeika, V. Jankauskas, M. Rutkis and J. V. Grazulevicius, *RSC Adv.*, 2015, 5, 49577–49589.
- 17 A. Tomkoviciene, J. V. Grazulevicius, K. Kazlauskas, A. Gruodis, S. Jursenas, T.-H. Ke and C.-C. Wu, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 4887–4897.
- 18 J.-L. Brédas, Mater. Horiz., 2013, 1, 17-19.
- 19 H. Yoshida and K. Yoshizaki, Org. Electron., 2015, 20, 24-30.
- 20 B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov and M. E. Thompson, Org. Electron., 2005, 6, 11–20.
- 21 V. Coropceanu, J. Comil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey and J.-L. Brédas, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 926–952.
- 22 A. Pivrikas, M. Ullah, H. Sitter and N. S. Sariciftci, Appl. Phys. Lett., 2011, 98, 92114.
- 23 J. E. Norton and J.-L. Brédas, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 12377–12384.
- 24 M. Malagoli and J. L. Brédas, Chem. Phys. Lett., 2000, 327, 13– 17.
- 25 Z. Shuai, L. Wang and C. Song, Hopping Mechanism, in Theory of Charge Transport in Carbon Electronic Materials, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 7–41.
- 26 H. Bässler, Phys. Status Solidi B, 1993, 175, 15-56.
- 27 C.-H. Shih, P. Rajamalli, C.-A. Wu, W.-T. Hsieh and C.-H. Cheng, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 10466– 10474.
- 28 M. A. Baldo, C. Adachi and S. R. Forrest, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2000, 62, 10967–10977.
- 29 C. Adachi, M. A. Baldo and S. R. Forrest, J. Appl. Phys., 2000, 87, 8049–8055.
- 30 S. Reineke, K. Walzer and K. Leo, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2007, 75, 125328.
- 31 S. Cataldo and B. Pignataro, Materials, 2013, 6, 1159-1190.
- 32 Y. Yoon, H. Lee, T. Kim, K. Kim, S. Choi, H. K. Yoo, B. Friedman and K. Lee, *Solid-State Electron.*, 2013, 79, 45– 49.
- 33 Y.-H. Sun, X.-H. Zhu, Z. Chen, Y. Zhang and Y. Cao, J. Org. Chem., 2006, 71, 6281–6284.
- 34 Y. Shirota and H. Kagiyama, Chem. Rev., 2007, 107, 953-1010.

¹ oblided on 27 have 2016. Developed by University of California - Sards Barbana on 27:06/2016 12:3300.

Baryshnikov, G., Gawrys, P., Ivaniuk, K., Witulski, B., Whitby, R., Al-Muhammad, A., Minaev, B., Cherpak, V., Stakhira, P., Volyniuk, D., Wiosna-Salyga, G., Luszczynska, B., Lazauskas, A., Tamulevicius, S., & Grazulevicius, J. V. (2016). Nine-ring angular fused bis-carbazoloanthracene displaying a solid-state based excimer emission suitable for OLED application. Journal of Materials Chemistry C, 4(24), 5795–5805. <u>https://doi.org/10.1039/C6TC01469K</u> (Scopus,

Q1). (результати представлені в розділі 6)

CrossMark

View Article Online

Journal of Materials Chemistry C

Accepted Manuscript

This article can be cited before page numbers have been issued, to do this please use: G. Baryshnikov, P. Gawys, K. Ivaniuk, E. Witutski, R. J. Whitby, A. Al-Muhammad, B. Minaev, V. Cherpak, P. Y. Stakhera, D. Y. Volymuk, G. Wiosna-Sayga, B. Luszczynska, A. Lazauskas, S. Tamulevicius and J. V. Grazulevicius, J. Mater. Chem. C, 2016, DOI: 10.1039/C6TC01469K.



This is an Accepted Manuscript, which has been through the Royal Society of Chemistry peer review process and has been accepted for publication

Accepted Manuscripts are published online shortly after acceptance, before technical editing, formatting and proof reading. Using this free service, authors can make their results available to the community, in citable form, before we publish the edited article. We will replace this Accepted Manuscript with the edited and formatted Advance Article as soon as it is available.

You can find more information about Accepted Manuscripts in the Information for Authors

Please note that technical editing may introduce minor changes to the test and/or graphics, which may after content. The journal's standard <u>Terms's Conditions</u> and the <u>Ethical</u> guidelines still apply. In no event shall the Royal Society of Chemistry be held responsible for any errors or omissions in this Accepted Manuscript or any consequences arising from the use of any information it contains.



www.rsc.org/materialsC



Journal Name

ARTICLE

Nine-ring Angular Fused Biscarbazoloanthracene Displaying A Solid State Based Excimer Emission Suitable for OLED Application

Received 00th January 20xx, Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/v0v00000

www.sc.og/

Oblege London on 2405/2016 14:39:13.

on 24 May 2016. Downloaded by University

Notes in the other

Gleb V. Baryshnikov^{1,2}*‡, Pawel Gawrys^{1,} ‡*, Khrystyna Ivaniuk⁴, Bernhard Witulski¹*, Richard J. Whitby¹*, Ayham Al-Muhammad¹, Boris Minaev¹, Vladyslav Cherpak⁴, Pavlo Stakhira¹, Dmytro Volyniuk⁴, Gabriela Wiosna-Salyga⁷, Beata Luszczynska², Algirdas Lazauskas⁸, Sigitas Tamulevicius⁸, Juozas V. Grazulevicius¹

A new biscarbasoloanthracene consisting of nine fused aromatic rings, including two pyrrole units, has been obtained in a straightforward and convergent synthesis. Computational chemistry and conformational analysis revealed that the semiconductor's molecule is not planar, the two carbasole molecles being helical twisted from the plane of the anthracene unit. Photophysical and electrochemical measurements showed that this angular fused helecoacene has a low lying HOMO energy level with a wide band gap despite its extended *n*-conjugated molecular framework. Resed on its relatively lowlying HOMO level, the titled compound semiconductor promises a high environmental stability in comparison to other related linear fused acenes and heteroacenes. The biscarbasoloanthracene has been applied as the light emitting layer in a white light emitting diode (WOLED). It is proposed that the white OLED feature is due to dual light emission properties from the active semiconductor layer being based on both the molecular luminescence of the small molecule and a discrete exciner emission made possible by suitable aggregates in the solid state. Noteworthy, this is the first reported example of such a behavior observed in a small molecule heteroacene rather than an obsomer or a polemer.

Introduction

The molecular structure of π -estended aromatic or heteroaromatic compounds, together with their molecular packing in the solid state, govern to a great extent the physical properties of the resulting semiconducting films. This includes absorption and luminescence behaviour, conductivity, and charge carrier mobility, etc. In this context, the formation of excimers (excited-state dimens) that is favoured by certain molecular aggregates formed in films or crystalline domains, seem to be an effective tool to tune the colour of emitted light from an OLED. Notably, escimer formation is characterized by a broad and structureless long-wavelength band in the photo-

majdo27/j wp.pj. cm.l@coto.or.or. 2 Leve Policiechers Matterial Content 1. Renderes 13, 78023 Leve, Ukraine

5 Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thisorganique, UMM 6537 CNRS, Normandie University, ERDICARY & UNICARN, 6 Bud du Marechal Juin, 2000 Caen,

Normandle University, INSICALIV & UNICALIN, 6 Bud du Marechal Juin, 2005D Caen, France; bendrard-wit-bisideecica.ec.fr # Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of

Technology, Rodwieru Piertos 18, 17-50256, Kouros, Lithuoria 70epartment of Malecular Physics, Loda University of Technology, Deramskego

19.116, 80-804 Lody, Poland 8 Institute of Materials Science, Kaunas University of Technology, Barlausko str. 39,

17-51423 Kaunas, Lithupsia

I these outhors contributed equally to this work.

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xx

Electronic Supplementary Information (ISI) available: synthesis and spectra of new compounds, additional theoretical and device data. See DOI: 10.1019/x0xx00000x or electroluminescence spectra, relative to the emission spectra of the single molecule. As the broad excimer emission in solid films is often accompanied by luminescence properties based on the single molecule such dual emission properties can be used as an efficient tool for light management resulting in white light emission. Recently, this concept has been used for the fabrication of excimer- (or exciplex)-based white-light emitting OLEDs which contain only a single light emitting layer.³ However, it should be noted that excimer formation is accompanied by a decrease of the luminescence quantum yield due to the increase of non-radiative decay processes.² Nonetheless, the presence of molecular aggregates that favour excimer formation will also support the enhancement of charge transport properties³ due to specific restrictions on intramolecular rotations.⁴ Considering these antagonistic factors, there is an urgent need for integrated studies of organic semiconductors that are characterized by the presence of excimer emission. Here, we report on 10.20-didodecyl-5.15bis(2-ethyl-1-hexyl)biscarbazolo[3,4-a:3',4'-h]anthracene (3), a compound which possesses a strong dual emission behaviour in solid films that is due to excimer formation. In this paper we present a first synthesis, experimental and theoretical data on the molecular structure of 3, its absorption and luminescence spectra in solution and solid state as well as its charge carrier transport properties in films of vacuum deposited 3. Furthermore the novel emitter was used for the fabrication of a white OLED.

1. NG

Please do not adjust margins

J. Name., 2013, 00, 1-3 | 1

² Bohdan Shmelnytsky Rotlonal University, Shevchenko 81, 28081 Cherkoog, Universe 2 Devision of Theoretical Chemistry and Biology, School of Biotechnology, KTH Royal

Institute of rechnology, 20082 Stockholm, Sweden I Chemistry, University of Sochampton, Santhomyton, 1027 SR, U.K.Email

Experimental methods

Optical measurements. UV absorption spectra in solution were recorded with a JASCO V-660 spectrometer and emission spectra with a Perkin Elmer LSSS fluorescence spectrometer. Absolute photoluminescence quantum yields as well as luminescence spectra of solids and in solution were recorded with the Hamamatiu CC9920 integration sphere set-up at room temperature. For quantum yield measurements solutions of 3 were purged with argon prior to measurement. Luminescence spectra, quantum yields and decay curves of vacuum deposited films of 3 were recorded with the Edinburgh Instruments FLS980 spectrometer at room temperature using EPLED 340 nm picosecond pulsed light emitting diode as the excitation source.

Electrochemistry. Electrochemical studies were carried out at room temperature using a GAMRY Ref600 potentiostat. The working electrode was a platinum electrode, the auxiliary electrode a platinum wire. The reference electrode was an aqueous saturated (KCI) calomel electrode. Under the conditions used, the reversible potential for the ferrocenium/ferrocene couple at 298 K is +0.46 V in CH₂Cl₂. Solutions of **3** (0.5x10⁻⁶M) in a 1x10⁻¹ M Bu₂NPF₈ /CH₂Cl₂ electrolyte solution were used.

Thermal properties. TGA measurements were recorded on a Perkin Elmer Thermogravimetric Analyser TGA7. Differential Scanning Calorimetry measurements were performed on a Perkin Elmer DSC7 analyser.

Photoelectrical Properties. The ionization potential (IP) of the layers of **3** was measured by the photoelectron emission method in the air.⁵ The samples were fabricated by vacuum deposition of compound **3** onto indium tin oxide (ITO) coated glass substrate. The experimental setup consisted of the deep-UV deuterium light source ASBN-D130-CM, the CM110 1/Bm monochromator, and the 65178 Keithley electrometer.

Mobility of the thin layers. The time of light (TOF) method was used for the investigation of the charge carrier mobility properties. For this purpose vacuum deposited layers of 3 onto ITO coated glass were coated by evaporated aluminum (AI) top-contacts. Individual samples had areas of 0.05 cm². For the TOF measurements a pulsed third-harmonic Nd:YAG laser EKSPLA NL300 working at a pulse duration of 3-6 ns and a wavelength of 355 nm was used. A 65178 Keithley electrometer was used to apply direct positive voltage to the ITO. The TOF signal was recorded by a digital storage oscilioncope Tektronix TDS 3032C.

XRD of the thin layers. The XRD properties of **3** in the solid state, were recorded using thin layers deposited under vacuum onto pre-cleaned quartz substrates. X-ray diffraction measurements at grazing incidence (XRDGI) were performed using DB Discover diffractometer (Bruker) with Cu Ka (λ = 1.54 Å) X-ray source. Parallel beam geometry with 60 mm Göbel mirror (X-ray mirror on a high precision parabolic surface) was used. It transforms the divergent incident X-ray beam from a line focus of the X-ray tube into a parallel beam that is free of K β radiation. Primary side also had a Soller slit with an axial divergence of 2.5°. The secondary side had a LYNEYE (DD

mode) detector with an opening angle of 1.2<u>725, and, alig</u> opening of 3.3 mm. Sample stage was a Centrik, "Gilerini's stable mounted to horizontal DE Discover with a vacuum chuck (sample holder) fixed on the top of the stage. X-ray generator voltage and current was 40.0 kV and 40 mA, respectively. XRDGI scans were performed in the range of 1.0-135.0° with step size of 0.065°, time per step of 0.1 s and auto-repeat function enabled. Processing of the resultant diffractogram was performed with DIFFRAC.EVA software.

Morphology. Surface morphology of vacuum deposited films of 3 was investigated using atomic force microscopy (AFM). AFM experiments were carried out in air at room temperature using a NanoWizard III atomic force microscope (JPK instruments), while data was analyzed using SurfaceXplorer and JPKSPM Data Processing software. The AFM images were collected using a V-shaped silicon cantilever (spring constant of 3 N/m, tip curvature radius of 10.0 nm and the cone angle of 20[°]) operating in a contact mode.

Electroluminescence and OLEDs. The electroluminescent device was fabricated by deposition of organic semiconductor layers (at 150 °C) and metal electrodes onto pre-cleaned ITOcoated elass substrate under a vacuum of 10⁻⁴ Torr. The device was fabricated through the step-by-step deposition of various functional layers. Cul and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen) compounds were used for the hole- and electrontransporting layers, respectively.⁴ A Ca layer topped with aluminum (AI) was used as the cathode. The Bphen is a wellknown hole blocking layer and electron transporting material being widely used to promote electron transfer from the Ca:Al cathode to the central emissive layer. The structure of the fabricated device was as follows: ITO/Cui(Bnm)/ 3 (40nm)/Bphen(10nm)/Ca(50nm):Al(200nm). The active area of the obtained device was 3x5 mm². Characteristics of the current density-voltage and luminance-voltage dependencies were measured with a semiconductor parameter analyzer (HP 4145A) in air without passivation immediately after fabrication of the device. The measurement of brightness was performed using a calibrated photodiode. The OLED electroluminescence and PL spectra of the solid films were recorded with an Ocean Optics US82000 spectrometer.

Computational details

The ground singlet-state geometry of molecule 3 was optimized at the B3LYP/6-31G(d)⁸ level of density functional theory (DFT) using the Gaussian D9 software package (Revision C.02). ⁹ All the calculated vibration frequencies were found to be real, which indicated the finding of a true energy minimum on the potential energy hypersurface. Using the timedependent (TD) DFT method, ¹⁰ 30 singlet-singlet electronic transitions were calculated using the polarizable continuum model (PCM) for solvation¹¹ with chlorobenzene as a solvent (as used in the experimental absorption spectra of 3). The profiles of calculated electronic absorption spectra curves have been simulated with the SWizard program¹⁰ using the Gauss line shape (with a line half-width of 1000 cm⁻¹). Reorganization energy values for the electron (A_) and hole (A,) carriers have

2 | J. Nome., 2012, 00, 1-3

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xx

Please do not adjust margins

Page 2 of 12

College Lordon on 24/05/2016 14:39:13

htbl/shall on 24 May 2016. Downloaded by University

Journal Name

been calculated using the following equation being widely used for estimation of the charge transport properties of organic materials:¹³

$$\lambda_{-/+} = (E_{-/+}^* - E_{-/+}) + (E_{-/+}^{**} - E_0), \quad (1)$$

where E_a is the optimized ground state energy of 3 neutral molecule, $E_{\rightarrow i}^{(r)}$ is the energy of the optimized 3 anionic/cationic species, $E_{\rightarrow i}^{(r)}$ is the energy of the neutral molecule at the anionic/cationic geometry and $E_{\rightarrow i}^{(r)}$ is the energy of the anionic/cationic molecule at the optimized geometry of the neutral species. Calculations on the cyclisation of 4 used DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d) level using a PCM model for DMF to simulate the NMP solvent.⁹ All calculations were performed on the PDC supercomputers of the Royal Institute of Technology, Stockholm.

Results and Discussion

Synthesis. The biscarbappioanthracene 3 was prepared via a bidirectional synthesis starting from readily available 1,4dibromo-2,5-dilodoobenzene (See Scheme 1 and supporting information).14 Sonagashira coupling of 1,4-dibromo-2,5diodoobenzene with two equivalents of 1-tetradecyne gave the dibromide 1 in 85% yield after its isolation by column chromatography. The cross-coupling reaction is highly selective as it preferentially occurs at the iodine moieties of 1,4-dibromo-2,5-diiodoobenzene. Double Suzuki coupling of 1 with N-I2-ethylihexyl-3-carbaroleboronic acid²¹ gave the biscarbazoyi 2 in high yield. Finally, the DBU catalysed double isomerisation-cycloaromatisation cascade^{16,17} of 2 resulted in the construct of the polycyclic aromatic 3 as the major product. Compound 3 was accompanied by a small amount of non-symmetric by-product (3'), easily removed by crystallisation. The structure of 3 was confirmed by NMR and MS spectroscopy. In particular a 9 Hz coupling between Ha and Hb in the ¹H NMR spectra distinguished 3 from alternative possible cyclisation products. The presence of 3' (*5%) in the product mixture was suggested by singlets at 9.65 and 9.30 ppm in the ¹H NMR. The selectivity preference for cyclisation to the 3,4-bond of the carbazole - rather than the 2,3-bond - is notable, particularly, as the aromatic compound formed is the less stable product due to steric interactions which twist the aromatic molecular skeleton (see below).



Scheme 1. Synthetic path to 3 (full scheme in Supporting Information). I. 2 eq. 1tetradeques, PGCU(PPA), (129), Cal (40) in NIL/ DMF (211, 20 °C, 86 h) 6. PGCU(PPA), 2.3 eq. 9-(2-45h)-1-benyl-3-carbasolyl boronic acid, 4 eq. Na,CD, TMF/N,O (41), 60, reflux in DBU, NMP, 102 °C, 1 days.



Scheme 2 Alternative cyclication pathways. The energies given are the calculated Gibbs free energies at 202 °C in kl/mol.

underlying isomerisation-cyclisation reaction was The l investigated on a model system 4 (Scheme 2) using DFT calculations. The key step is the 6e- electrocyclic ring closure of allene 4 resulting from a base catalysed isomerisation of the starting alkyne.18 We found that the activation energy for the cyclisation of 4 to give 6 was 9 kJ/mol lower than that leading to 6'. It is interesting to note that 6 is more stable than 6', but the final aromatisation after. 1000 **Ivia** deprotonation/reprotonation) the intrinsic stability is reversed (7' 43.5 ki/mol lower energy than 7). Chemically, the observed selectivity can be understood by retention of the pyrrole ring aromaticity in TS-5, but not in TS-5'.

Structure characterisation. With the aim to increase the solubility of the final fused 9-ring heteroacene 3, the 2ethylhexyl group on each of the carbazole nitrogens was used – although this results in the formation of diastereomers of the final product. Gratifyingly, heteroacene 3 has a good solubility in chlorinated solvents, alkylbenzenes, ether solvents and warm hexane, although not soluble in methanol or ethanol. Because the stereocenters of the 2-ethylhexyl groups are far apart from each other, the signals observed on NMR spectra from those diastereoispmers are isochronous.¹⁸

Quantum chemical calculations allowed the prediction of the geometry of **1** including characterisation of the molecular conformation and bond lengths. In these studies **1** was modelled with methyl groups replacing the two 2-ethylhexyl and two n-dodecyl groups for simplicity and to keep computational time reasonable (Fig. 1a). The structural analysis indicates that **1** can adopt two major conformers. One of them is a "chain-like" conformer, in which one of the carbazole units is bent up and the second one bent down with respect to the flat central anthracene unit (Fig. 1 b). The second conformer is "boat-like" and here both carbazole moleties are tilted in the same direction by "20" with respect to the anthracene unit (Fig. 1 d).

Please do not adjust margins

ARTICLE

3

(O)

3

πđ

0

Ē

Published on 24 May 2016. Downloaded by University Collage London on 24/06/2016 14: 29: 13



Hg. 1 The BLITP/6-BLG(d) optimized structure of the 8 malecule oded for clarify((a) top view of both boat and chair sames), that issues (c) toxinotion state for the "clarify-boat" intercase view of "boat" scorer. Bond lengths are in the Table 51. 1.1

The B3LYP/6-31G(d) optimized "chair-like" and "boat-like" structures of 3 are presented in Fig. 1 in the top and side projections. The total energy of the "chair-like" conformer is only 2.6 kJ/mol lower in energy than the "boat-like" form. In order to estimate the "chair -"boat" transformation the transition-state structure for such an interconversion process was optimized (Fig. 1c).²⁰ The TS energy is only 17.7 kJ/mole above the energy of the more stable "chair-like" isomer. Such a low TS energy for an interconversion process suggests a rapid dynamic equilibrium between the two conformers in solution at room temperature.21

Thermal Properties. The thermal properties of 3 were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Based on the TGA analysis 3 is thermally stable up to 430 °C under a nitrogen atmosphere. The following decomposition process was completed when the temperature was raised above 670 °C. Thermal transitions of 3 have been studied by DSC. After a first heating/cooling cycle the compound remains in a glassy state without significant crystallisation. However, in the second heating/cooling cycle the exothermic transition at 7. = 68 °C indicates a solid to solid transition, that implies conformational changes to a more favourable solid state molecular packing, and it was followed by a endotherm meltine at T₋ = 107 °C (For TGA and DSC plots, see Supplementary Material).

Page 4 of 12

476

Journal Name

Electrochemical Properties. Cyclic voltammetry experiments with 3 were carried out in the presence of Bu NPF (0.116/m CH₂Cl₂) with Fc*/Fc*' (-0.13 V vs SCE)²² as the internal standard.21 Within the solvent/electrolyte window 3 showed two quasi reversible oxidation waves at E^m1/2(I) = 0.87 V and E^{m1/2}(II) = 1.27 V, respectively (Fig. 2). From the onset of the first oxidation half-wave Emerg(I) = 0.82 V, the energy level of the highest occupied molecular orbital (HOMO) 3 was estimated at E(HOMO) = -5.46 eV with E_{HDMD} = -(E_{mont, m in Pr/Per-} + 5.1 (eV) for measurements in dichloromethane solution with 0.1 M Bu_sNPF₈ as the supporting electrolyte.²⁴ This HOMO energy level is lower than those for the 5-ring fused heteroacene 5,11-dimethylindolo[1,2-b]carbazole (-5.32 eV)² and our recently disclosed heptacene-type structures of the linear fused 5.8.14-tri-n-hex/diindolo[3.2-b:2'.3'-h]carbacole (-5.06 eV)28 and the angular fused bis(1,2-a:1',2'h)indoloanthracene (-5.23 eV).27 Notably, the experimentally determined E_{HOMD} energy of 3 is remarkably low for such a highly extended x-conjugated molecular scaffold containing nine rings and it emphasizes a better oxidation stability of 3. The energy level of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) was estimated by adding the value of the optical band gap taken from the onset of the absorption spectra of 3 in chlorobenzene (λ_{mart} = 450 nm, 2.76 eV) to the E_{scatt} providing E_{LUMD} = -2.70 eV. This guite low value of the LUMO level is similar to the values reported for extended carbazoles, indenofluorenes, triarylamine capped polyaromatic hydrocarbons¹⁰ or others.³¹ The consequence for such LUMO level, lying clearly below -2 eV, should be an easier electron injection from the cathode during the device operation.³²

Photoelectrical Properties. The ionization potential (I,) of the solid film of 3 was estimated from the photoelectron emission spectra (Supporting Information). Notably, the value of I_a (5.35 eV) of 3 is in a good agreement with the 'electrochemical' HOMO level (-5.46 eV). This relatively high Ip value also indicates that films of 3 should be efficient at accepting holes injected from the anode.³³



Fig.3 Cyclic voltammetry surve of 8 (8x10⁺ M in CH,C), / 0.1 M n-Bu,PF,) at noom temperature. Scan rate 100 mV/s, values are corrected vs internal PC* (-0.13 V vs 323).

Journal Name

Computational Results. The DTF calculated energy of the HOMO and LUMO orbitals (Table 1) are overestimated compared to the electrochemically determined values. The overestimation of the LUMO level is more significant and aiding this would require using much more complex basis This is a known limitation of DFT theory but the usual sets." deviations from the experimental data are not critical for the correct analysis of molecular energy level. The theoretical and the experimental results qualitatively agree that 3 represents wide-bandgap semiconducting materials.

Table 1. Energies of frontier molecular orbitals of 1. calculated by DFT B3LXP/6-D3688 method and determined by cyclic voltammetry and UV-vis spectroscopy

3	E _{ntran} (eV)	Funne (eV)	HOMO/LUMO Gap (HV)
Experimental	-5.46	-2.20	2.76
calculated	-4.79	-6.42	3.37

The frontier HOMO/LUMO orbitals for the 9-ring fused heteroacene 3 are presented in Fig. 3. Both orbitals represent the n-type wave-functions localized predominantly on the central anthracene unit with only the a minor contribution from the carbarole moleties. The shape of the HOMO orbital of 3 is quite similar to that of the parent anthracene, while the LUMO orbital of 3 is rather different because of the distortion of bonding function in the C_CCC_ chain of each benzene ring.



LUMO

Fig. 8 Promise molecular orbitals of 8 for the "chain-files" conformer calculated with the BH2W/6-IDD()() method (identical plots were obtained for the "boat-file" isome, set 30. Methyl groups were used for complexity

Optical and photophysical properties. The experimental absorption spectra of compound 3 measured for the solid film state and in chlorobenzene solution, together with the TD DFT calculated curve, are presented in Fig. 4. The absorption spectrum in the solid film possesses a small bathochromic shift relative to the solution spectrum. These effects can be associated with the formation of the aggregates which probably correspond to a "plane-to-plane" n-stacked type

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xx

J. Name., 2013, 00, 1-3 | 5

477

coupling.³⁵ The correlation between the experimental and calculated spectra is very good. However, one has to consider that vibronic satellite peaks cannot be accounted in the vertical TD-DFT approximation that was used here.³⁶

The first absorption band in the experimental spectrum of 3 in chlorobenzene is positioned at 438 nm. This band, calculated at 426 rsm, corresponds to the first singlet-singlet symmetry allowed HOMO-LUMO electronic transition (Fig. 4, Table. 2). The second broad absorption band at 409 nm is interpreted as the HOMO-1 → LUMO electronic transition with a small part of HOMO -> LUMO+2 excitation. This transition is about three times more intense than $S_0 \rightarrow S_1$ transition. The two broad shoulders at about 365 and 380 nm can be assigned to the vibronic progression of the 52-952 transition. The intense absorption maximum at 150 nm corresponds to the nn*electronic transition calculated to be at 352 nm. This transition is also vibronically active and a vibronic satellite peak is resolved at 378 nm. Some high-energy electronic bands below 150 nm, noted in the experimental and calculated spectra, are less significant for the functional properties of 3.

The three-band model of absorption spectrum is applicable here. In anthracene the first p-band (51 state) is weak, the second (α-band) is almost forbidden and the third (β-band) is most intensive in the spectrum. In 3, the a-band is quite intense because the corresponding orbitals which form the S2 state are significantly delocalized over the whole molecule (Supporting Information). In shorter bisindoloanthracene, this effect is not so pronounced.27 All the p- (51), a- (52) and β- (55) have in-plane polarization usual for the nn*-states. The differences in the observed intensities are caused only by the symmetry and shape of the corresponding MOs wavefunctions. In comparison to anthracene, the expansion provides a red-shift of the whole absorption spectrum (due to the common phenomenon of electron correlation) and strong enhancement of the o-band.



Fig. 4 Normalized absorption spectra of 8 for solid films (red), as well as of the 8 in chlorobencene (black, 10" M) and the TD-DFT/BILTP/H-B16(d) simulated curve using the PCM approach (blue).

Page 6 of 12

đ

υ

2

(I)

Chemi

ournal of Materials

Journal Name

Table 1. Calculated Energy, Oscillator Strength (1) and Orbital Assignment of the singletsinglet vertical electronic transitions for the 3 molecule.

Sate	A, nm	$\lambda_{\rm em}$ nm	1	Assignment
S,	425.6	438' (448')	0.1831	HOMO → LUMO (92%)
Su	408.9	405* (414 [*])	0.6553	HOMO-1 → LUMO (86N) HOMO → LUMO+2 (8N)
Si	351.8	350° (854°)	1.6361	HOMO → LUMO+2 (87%) HOMO-1 → LUMO (10%)
Sa	328.5	333"	0.4234	HOMO-1 -> LUMO+2 (81%)
Se	321.4	(943*)	0.0188	HOMO-S → LUMO (75N)

in order to evaluate luminescence performance of 3 we have recorded its fluorescence spectra in solution and solid state (Fig. 5). The photoluminescence spectrum of 3 dissolved in chlorobenzene is characterized by two high-energy bands observed at 445 nm and 470 nm being responsible for the bright blue colour of light emission. Furthermore, the small Stokes shift of 6 nm with respect to the absorption corresponding to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition and the solution quantum yield of $\Phi_7 = 495$ ($\lambda_{ee} = 350$ nm) for 3 (10⁴ M in chlorobenzene) indicate the rigidity of the heteroaromatic core. The solid state emission of 3 (crystals) is characterized by a broad structureless band with a maximum at about 570 nm with a corresponding quantum yield of $\Phi_{\rm g}$ = 4% ($\lambda_{\rm es}$ = 350 nm) that is significantly lower compared to that of 3 in solution.

Vacuum-deposited films of 3 are also characterized by a broad emission ($\Phi_{\rm f}$ = 6%, $\lambda_{\rm es}$ = 350 nm) with a low-energy band with a maximum around 510 nm besides the two additional highenergy maxima at 450 nm and 480 nm. Notably, the photoluminescence spectra of the film and crystals of 3 show comparable broad emission bands at low energy that both tailoff at about 800 nm. With respect to the high-energy bands of the photoluminescence spectra of 3 in solution, the two related high-energy bands of the vacuum deposited film emission spectra are red shifted by approximately 10 nm. This red shift is apparently caused by both the negligible reabsorption of fluorescence and by the slight reciprocal influence of neighbouring molecules the in solid films.³⁷



Fig. 8 Absorption (black) and photolaminescence spectra (λ_{mer} 810 nm) of 8 in chlorobenzene (10⁴ M) (dotted blue), vacuum-deposited solid film (red), and chlorobessene (10⁴ M) (dotted blue), vacuum-deposited solid film (red), and salid state luminescence spectra of crystalline 1 (grey). Insert, 1 in solution and solid under UV-light.

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xx

tim ty

eti, chiprobenzene r

The broad structureless emission in the PL spectrum of 3 in both crystals and solid films, and with similar tail off values at around 800 nm, can be explained most likely by the formation of excited state dimers (excimer)³⁸. The π -extended framework of 3 which consists of nine aromatic/heteroaromatic rings is considered of being capable to form intramolecular m-aligned complexes favouring such excimer formation. This finding is also support by the fact that the emission spectra of crystals of Manusc 3 is exclusively characterised by such an excimer emission due to the regular assembly of molecules in crystals, whereas the vacuum deposited film of 3 shows both, the emission characteristic of isolated molecules, and the excimer emission originated of a certain regular molecular alignment or assembly (see also XRD section below). Further support of potential excimer formation is provided by the photoluminescence studies of 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(4cepted

biphenylyi)-1,3,4-oxadiazole (PBD) blends with various concentrations of heteroacene 1. As excimer formation is concentration dependent, the intensity of the excimen emission is expected to increase with the concentration of the emitter in solution or (PBD) blend. Indeed, with the increment of the 3/208 ratio, the broad band between 500-800 nm that is associated with the excimer emission increases as shown in Fig. 6. Additionally we noted the drastic drop of the quantum yield from 18% for a blend containing 5% of 3 in PBD/polyvinylcarbazole (PVK) film to below 2% for solution deposited this films of 1.

The transient recorded at photoluminescence band 450 nm has single-exponential decay profile with the decay time constant (r) of 1.14 ns, that can be assigned to the 3 exciton fluorescence (Fig. 7, Table 3).³⁹ The lower energy emissions (520 and 550 nm) decay with significantly lower half-life times and the decay curves are not anymore monoexponential functions (Fig. 7, Table 3). Notably, this non-monoexponential character of the decay at 520 and 550 nm respectively indicates the presence of excited states of different nature, for example of long lived excimers.⁴⁰



Fig. 6 Photoluminescence spectra of blends of 8 and comparison with tion spectra $(k_{m}, 150 \text{ nm})$ spin-coated (chlorabenzene) thin film of 3

(black); \$PRD 1:1 film (orange); \$PRD 1:2 film (green) and \$ (VN) in PVK/PRD

o of thired.

Multi sheet on 24 May 2016. Downloaded by University Collage London on 24/05/2016 14: 29:13.

Journal Name



Fig. 7 The fluorescence decay of the films of 1 measured at the different wavelengths 450, 520, and 550 nm.

Table 3. Fitting results of the photoluminescence transients of the 3 solid films prepared by spruum deposition at 200 K.

Wavelength of photoluminescence spectra (nm)	450	520	550
Photoluminescence lifetimes (t) (ns)	1.14 (100%)	5.07 (88%) 19.2 (12%)	7.99 (75%) 29.7 (25%)
x²	1.298	1.267	1.274

Charge transport properties. In order to determine the efficiency of films of 3 as the transport layer, estimation of the charge-transport properties of 3 was carried out. The solid films of 3 have a hole mobility in the range from 2.8×10^{-8} to 1.1×10^{-4} cm⁻²/(Vs) with fields varying from 3.8×10^{3} to 6×10^{3} V/cm (Fig. 8), similarly to one of the recent V-shaped π -extended carbazoles.⁶¹ The experimental data shown on Fig. 8 are well described by equation $\mu^{-}\mu_{0} \exp(\alpha E^{3/2})$ for the external electric field $E > 0.4 \times 10^{5}$ V/cm⁻¹ ($E^{3/2} > 200$ (V·cm⁻¹)^{1/2}), where μ_{0} is determined as the zero field electron mobility and α is the field enhancement factor of a Poole–Frenkel type mobility.

Our theoretical DFT predictions of the charge carrier mobility of compound 3 support its good hole-transporting property and suggest reasonable electron-transporting possibilities. The calculated values of the hole and electron reorganization energies (λ , and λ .) are equal to 87 and 274 meV respectively. The lower value of λ_{z} indicates a better hole mobility relative to the electron mobility. This conclusion is based on the Marcus theory which describes the theoretical background for the charge carrier mobility.⁶¹



Fig. 8 Electric field dependencies of inde-drift mubility of the 8 compound measured by 109 methods. Invent: Current transmit curves of the 8 compound at different applied voltages in log-log scales and a current transmit curve a voltage of 75 V in line scales.

For the calculation of the hole mobility of **3** the following equation was used: μ -d²/Ut_n, where d is thickness of the film (**1.5** μ m), t_n is the transit time, and U is the applied voltage. The transit times were determined from the intersection of the asymptotes to the plateau and tail of the transient signal in the double logarithmic plots. As illustrated (Fig. B inserts), the tails of the photocurrent transients of **3** indicate the dispersive hole transport of the semiconductor.⁴³ The moderate mobility as well as dispersive type transport are likely to originate from poor ordering in the thin films of **1**.⁴⁴ In agreement with our data below, the thin film of **3** is likely to have crystalline domains well separated by amorphous regions.

X-ray diffraction. To describe the supramolecular organisation of the thin layers of 3 we have performed their X-Ray diffraction analysis. In the XRD pattern (Supporting information) we observe the narrow high-intensity signal at 28 = 5.029* which corresponds to the lone-range order of the crystals of 3. The very high inter-plane distance equals to 17.59 Å as derived from the Bragg's law. The next broad reflex at 28 = 21.138" indicates the presence of the long-range dispersed crystal grains of 3. The resulting average inter-plane distance of 4.2 Å can be ascribed to the intermolecular distance between the two stacked molecules of 3. The presence of such dimers may provide the broadening and red shift of the absorption spectrum of the condensed phase of 3 (comparing with the one measured in solution) and facilitate the formation of the excimers which give the long-wavelength structureless emission. The packing in the thin film of 3 is clearly less dense than in the analogous thin layers of bisindoloanthracene. Although the aromatic ribbon here is more extended, the bulkier and longer alkyl groups may provide more significant repulsion between the aromatic planes.

Morphology. AFM measurements were performed on vacuum deposited film of 3 on quartz substrate (Supporting Information). The topography shows randomly oriented surface morphological features with 2.73 nm of the mean height of the peaks and the root mean square roughness (R_q) of 0.69 nm. The surface of 3 is dominated by the peaks with skewness (R_q) value of 0.23 and has a leptokurtic distribution

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xx

J. Name., 2013, 00, 1-3 | 7

ARTICLE

of the morphological features with kurtosis (R_) value of 3.30 Fig. 10 shows the current density-voltage characteristics, and indicating relatively many high peaks and low valleys.

To assess the morphologic stability of the film, the sample of deposited 3 was kept at room temperature and relative humidity of 40-50% for 10 months and AFM measurement was repeated. In contrast to freshly prepared sample, the topography of aged film of 3 differs mainly by larger size of surface morphological features indicating some degree of aggregation with aging. The mean height of surface peaks was found to be cz. 11.42 nm. The surface of the aged film of 3 retained relatively similar features (R_a of 0.54 and R_{bs} of 4.20). The surface roughness R, increased to 3.27 nm.

Electroluminescent Devices. The typical electroluminescence spectrum of the device assembled in the ITO/Cul/3/Bphen/Ca:Al configuration is characterized by three distinguishable emission bands (Fig. 9): two at 450 nm and 480 nm which correspond to the 3 exciton emission and intense excimer broad band (520 nm) with a shoulder at 600 nm. Bphen layer provides exclusively the electron-transport function which is evidenced by the absence of the shortwavelength emission bands (390 and 410 nm) being characteristic for the Bohen.45 The electroluminescence spectrum of the OLED is guite similar to the PL spectrum of the vacuum deposited 3 film (Fig. 5). The lower-energy band of PL spectrum is wider and red shifted in the comparison with EL spectrum. The electroluminescence seems to be weakly affected by the increment of the driving voltage - a small increase of exciton-type emission is noted (Fig. 9).

Interestingly, different EL spectra were obtained for OLEDs based on the spin-coated blends of 3 (Supporting Information).⁴⁶ We observe rather one guite narrow band with maximum at 465 nm with a shoulder at 485 nm. This EL spectrum somewhat resembles PL spectra of 3 dispersed in the PVK/PBD matrix (Fig. 6) which in turn is faithfully resembling purely excitonic emission of diluted solutions of 3. We note this as a supporting evidence that emission from WOLEDs described in this work is of dual nature from the single layer.



Fig. 9 Electroluminescence spectra of the single-layer OLED of the structure ITD/Cut/t/Rphen/Ca/AI at the different applied voltage



oltage and business Fig. 10 (a) Current density voltage characteristics, (b) Hickey – carried density characteristic, (c) carried density vs. pr turn efficiency characteristics of the fabricated OLID from 1. and qua-

luminance-voltage characteristics of the electroluminescent device. OLED shows a low turn-on voltage (V_) of 6.5 V for electroluminescence (at 2 cd/m²). The device exhibited current efficiency values of 3.8 cd/A and maximum brightness of 2100 cd/m² (at 15V). Chromaticity coordinates (x, y) of the device were found to be (0.3, 0.43) corresponding to the white color and the temperature of 5500K. (Supporting Information). The colour rendering index was estimated at 56. The device shows moderate EQE up to 1.3% and power efficiency up to 0.9

Page 8 of 12

Journal Name

Journal of Materials Chemistry C

Journal Name



Fig. 11 linergy-band diagrams of the fabricated OLID device incorporating 8

The efficiency of the fabricated OLED is not so high compared with other known OLEDs based on excimer emission⁴⁷, but

with other known OLEDs based on excimer emission⁴⁷, but current efficiency values is high as for many anthracene based fluorescence OLEDs.⁴⁸ Despite the fact that the energies of the orbitals of **3** are well fitting versus the respective energy levels of ETL and HTL (Fig. 11) some of the OLED parameters might be suppressed due to unbalanced hole and electron recombination⁴⁸ or relatively moderate mobility of the thin layer (vide supro). Nonetheless we assume that the assembly of the energy levels should diminish the turn on voltage.

To address the issues mentioned in the introduction and correlate them with the device performance it is instructive to remember that because of its molecular structure the supramolecular organisation of 3 features a balance between overlapping of the aromatic planes and repulsion caused by either the substituents or bent and helical structure. The attractive forces are responsible for facilitating excimeric-type emission whereas the repulsive ones prevent complete luminescence quenching, explaining the reasonable luminosity of the derived WOLEDs. Unfortunately this is achieved at the price of lower charge mobility in the thin layers which may affect the current density.

It is difficult to directly compare our results from 3 with other extended fused polyaromatics as they have not so far been used in a single layer-single component WOLEDs. There exist, though, examples when polyaromatic hydrocarbons are used as yellow-orange emitting dopants dispersed in blue emitters (single layer-two components)³⁰ or mixed with thermally delayed fluorescent emitters.¹¹ In the first case the devices had impressive luminance but their current and power efficiencies where slightly lower than those of 3 OLEDs. Rubrene seems to be also an excellent material for the doped devices.¹⁰

White OLEDs based on single semiconductor layer are rare, especially those of lower molecular weight.⁵³ For example, 1,3,5-tris(9-(1-naphthyl)anthracen-10-yl)benzene was used for the devices with very similar CIE coordinates to ours.⁵⁶

The phosphorescent single layer-single component WOLEDs have better parameters, however, this class is represented by costly transition metal complexes – mainly platinum based. ¹⁵ ARTICLE

Polymeric counterparts are much better studied³¹ and, even recently an interesting example was introduced³¹ However's seems that their synthesis is much more complex than that of **3**, as there is no need here for asymmetric functionalisation or lengthy synthesis involving tedious copolymer design.

We consider that constructing new polyaromatic moleties and affecting their properties by choosing appropriate alkyl chains is an important area for development.¹⁶ Anthracene and carbazole based materials seem to be primary choices to display interesting phenomena related to luminescence.¹⁷

Conclusions

We have presented the synthesis and detailed characterisation of a novel biscarbazoloanthracene, a highly soluble extended polyaromatic semiconductor. The new compound displayed very favourable electrochemical properties and sufficient ability to transport hole charge carriers. By comparison of the optical properties in solution and in solid state we proposed an explanation on the photoluminescence spectra of thin films of 3. Our conclusions, supported with XRD data, suggest that thin layers of 3 may be a source of two different types of emission ascribed to excitons and excimens. This was further evidenced in behaviour of electroluminescent devices based on single (not doped, not blended) layer of 3 whose white emission is best explained as a dual emission from single-component layer. Our results imply that angular polyaromatic compounds with bulky alkyl groups may be applied to fabricate WOLEDs with simple structure.

Acknowledgement

RJW, BW, PG and AA thank the European Regional Development Fund (ERDF) for funding as part of Interreg IV A projects MEET and IS:CE-Chem. RJW, AA, and PG acknowledge EPSRC (UK) core capability funding (EP/K039466). This work was also supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine, project no. 0115U003637. G. W-S. acknowledges the financial support of the National Science Centre (Poland) through the Grant No. 2012/D4/S/ST4/00128. This research was funded by a grant (No. MTEPI-18031) from the R&D and Innovation Fund of Kaunas University of Technology. B. Minaev acknowledges the fellowship of Chinese Academy of Science under the CAS President's International Initiative for Visiting Scientists.

References

- N. Bakken, Z. Wang and J. Li, J. Photon. Energy, 2002, 2, 021203.
- J. Lee, B. Kim, J.E. Kwon, J. Kim, D. Yokoyama, K. Suzuki, H. Nishimura, A. Wakamiya, S.Y. Park and J. Park, Chem. Commun., 2014, 50, 14145–14148.
- (α) S. Vasimalia, S. P. Senanayak, M. Sharma, K.S. Narayan and P.K. Iyer Chem. Mater., 2014, 26, 4030–4037; (b) F.

J. Name., 2013, 00, 1-3 | 9

Please do not adjust margins

College Lordon on 24/05/2016 14:39:13.

on 24 May 2016. Downloaded by University

Number of Street

Provencher, N. Bérubé, J.-F. Laprade, G. Simard, J. Tant, V. Halleux, Y. Geerts, C. Silva, M. Côté, J. Chem. Phys., 2012, 137.034706.

- Z. Zhao, S. Chen, J.W.Y. Lam, Z. Wang, P. Lu, F. Mahtab, H.H.Y. Sung, I.D. Williams, Y. Ma, H.S. Kwok, B.Z. Tang, J. Mater. Chem., 2011, 21, 7210-7216.
- Mixamoto, Y. Yamanuchi and M. Yokovama. 5 Electrophotography, 1989, 28, 364-370.
- 6 P. Stakhira, V. Cherpak, D. Volynyuk, F. Ivastchyshyn, Z. Hotra, V. Tataryn and G. Luka, Thin Solid Films., 2010, 518, 7016-7018
- M. A. Khan, W. Xu, F. Wei, Y. Bai, X. Y. Jiang, Z. L. Zhang 7 and W. Q. Zhu, Solid State Commun., 2007, 144, 343-346.
- (a) A. D. Becke, Phys. Rev. A, 1988, 38, 3098-3100; (b) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. 8, 1988, 37, 785-789; (c) M. M. Franci, W. J. Petro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, and J. A. Pople, J. Chem. Phys., 1982, 77, 3654-3665.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmavlov, J. Bloino, G. Zhene, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Jr. Peralta, F. Oglaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, M. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yaryev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochtenki, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Closlowski and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. Gaussian 09, Revision C.02 or 2013 Revision D.01 10 E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett., 1984, 52,
- 997-1000.
- 11 S. Miertus, E. Scrocco and J. Tomasi, Chem. Phys., 1981, 55, 117-129,
- 12 S. I. Gorelsky, SWizard Program (Univ. Ottawa, Ottawa, 2013 and 2010); http://www.se-chem.net/.
- 13 (a) A. Datta, S. Mohakud and S. K. Pati, J. Chem. Phys., 2007, 126, 144710; (b) N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov and B. F. Minaev, Chem. Phys. Lett., 2014, 612, 229-233; (c) K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, J. Chem. Phys., 1980, 72, 650-654.
- 14 M. B. Goldfinger, K. B. Crawford and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 4578-4593.
- 15 K. C. Moss, K. N. Bourdakos, V. Bhalla, K. T. Kamtekar, M. R. Bryce, M. A. Fox, H. L. Vaughan, F. B. Dias and A. P. Monkman, J. Org. Chem., 2010, 75, 6771-6781.
- 15 U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle and K. Müllen, Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 1404-1407.
- Recent examples: (a) K. Mitsudo, H. Sato, A. Yamasaki, N. Kamimoto, J. Goto, H. Mandai and S. Suga, Org. Lett., 2015, 17, 4858-4861; (b) Y.-Y. Lai, H.-H. Chang, Y.-Y. Lai, W.-W. Liang, C.-E. Tsai and Y.-J. Cheng, Mocromolecules, 2015, 48, 6994-7006; (c) J. W. Lim, S. H. Kim, J. Kim, J.N. Kim, Bull. Koreon Chem. Soc., 2015 36, 1351-1359.; (d) Y.-L. Chen, J.-Y. Huu, F.-Y. Lin, Y.-Y. Lai,; H.-C. Chou, Y.-J. Cheng, J. Org. Chem., 2016, 81, 2534-2542.
- 18 Y. Wane and D. J. Burton, Org. Lett., 2006, 8, 5295-5298.

Please do not adjust margins

19 U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, L. Klottsenburg, D. Jonet, K. D. Shimizu, J. B. Claridge, H.-C. Loye and G. Lieser, Chem.

Journal Name

- Moter., 1999, 11, 1416-1424. D. Sakamaki, D. Kumano, E. Yashima and S. Seki, Chem. 20
- Commun., 2015, 51, 17237-17240. L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher and J. Am. 21 Chem. Soc., 1992, 114, 1920-1921.
- 22 N. G. Connelly and W. E. Geiger, Chem. Rev., 1996, 96, 877-910.
- I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. 211 Lay, A. F. Masters and L. Phillips, J. Phys. Chem. 8, 1999, 103, 6713-6722.
- C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale and G. C. Bazan, Adv. Mater., 2011, 23, 2367-2371.
- 25 M. Reig, J. Puigdollers and D. Velasco, J. Moter. Chem. C, 2015. 3. 506-513.
- 26 H. Srour, T.-H. Doan, E. Da Silva, R. J. Whitby and B. Witulski, manuscript in preparation.
- 27 K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, E. Stromylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas, S. Tamulevicius, B. Witulski, M. E. Light, P. Gawrys, R. J. Whitby, G. Wigsna-Salves and B. Luszczynska, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 6206-6217.
- Y. Yang, J. Liang, L. Hu, B. Zhang and W. Yang, New J. 28 Chem., 2015, 19, 6513-6521.
- 29 M. R. Rao, A. Desmecht, D. F. Perepichka and Chem. Eur. 1, 2015, 21, 6193-6201.
- 30 B. S. Shaibu, S.-H. Lin, C.-Y. Lin, K.-T. Wong, R.-S. Liu and J. Org. Chem., 2011, 76, 1054-1061.
- B. T. Haire, K. W. J. Heard, M. S. Little, A. V. S. Parry, J. 11 Raftery, P. Quayle and S. G. Yeates, Chem. Eur. J., 2015, 21, 9970-9974.
- D. Volyniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, M. Chapran, A. Tomkeviciene, J. Keruckas and J. V. Grazulevicius, J. Phys. Chem. C., 2013, 117, 22518.22544
- T. Tsutsui, Electroluminescence in Small Molecules, in Organic Electroluminescence.; Kafafi, Z. H., Eds.; CRC Press 2005, 2005; Chapter 1, pp. 1-22.
- C.-G. Zhan, J. A. Nichols and D. A. Dixon, J. Phys. Chem. A, 2003.107.4184-4195.
- (a) S. P. Jagtap, S. Mukhopadhyay, V. Coropceanu, G. L. 15 Brizius, J.-L. Bredas and D. M. Collard, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 7176-7185; (b) G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva and V. G. Nenajdenko, J. Mol. Model., 2013, 19.4511-4519.
- 36 A. Charaf-Eddin, T. Cauchy, F.-X. Felpin and D. Jacquemin. ASC Adv., 2014, 4, 55466-55472.
- 37 A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, K. Kazlauskas, A. Gruodis, S. Jursenas, T. H. Ke and C. C. Wu, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 4887-4897.
- 38 J. Kalinowski, Moterials Science-Poland., 2009, 27, 715-756.
- 39 T. Mitani, T. Yamanaka, M. Suzui, T. Horigome, K. Hayakawa and I. Yamazaki, J. Lumin., 1988, 39, 313-322.
- 40 Y.-H. Lee, T.-C. Wu, C.-W. Liaw, T.-C. Wen, S.-W. Feng, J.-J. Lee, Y.-T. Wu and T.-F. Guo, Org. Electron., 2013, 14, 1064-1072.
- 41 R. Rimkus, S. Tumkevičius, T. Serevičius, R. Komskis, P. Adoménas, A. Gruodis, V. Jankauskas, K. Kazlauskas and S. Juršėnas, Dyes Pigments, 2016, 124, 133-144.
- 42 X. Chen, C.-P. Kong, F.-Q. Bai and H.-X. Zhang, J. Phys. Org. Chem., 2014, 27, 973-980.
- 43 N. A. Kukhta, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius and J. Gytis, J. Phys. Chem. C. 2016, 120, 1208-1217.

10 | J. Nome., 2012, 00, 1-3

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xx

 \circ 5 Manus pted is F 9 0 (I) Φ ίų

Page 10 of 12

College Lordon on 2405/2016 14:39:13.

2016. Downloaded by University

N N N

ł

2

Journal Name

44 M. Grasruck, A. Schreiber, U. Hofmann, S. J. Zilker, A. Leopold, S. Schloter, C. Hohle, P. Stohriegi and D. Haarer, Phys. Rev. B, 1999, 60, 16543-16548.

- 45 M. A. Khan, W. Xu, F. Wei, Y. Bai, X. Y. Jang, Z. L. Zhang and W. Q. Zhu, Solid State Commun., 2007, 144, 143-146.
- 46 We fabricated spin-coated OLEDs from 3 but their performance was poor. The devices were assembled in the following configuration ITO/PVK:PBD+3(5%)/LF/AL. The highest luminance was only 80 cd/m³ at 12 V. The turn on voltage was 6V. The low performance was initially ascribed to the poor energy transfer from the host to the guest. Also in comparison to the vacuum-processed OLEDs described in the main test, the Al/LIF electrode has much higher work function and we did not use the ETL layer.
- 47 S. Reineke, M. Thornschke, B. L. Lüssem and K. Leo, Anv. Mod. Phys., 2013, 85, 1245.
- 48 J. Huang, J.-H. Su and H. Tian, J. Mater. Chem., 2012, 22, 10977-10989.
- 49 L. Duan, J. Qiao, Y. Sun, D. Zhang, G. Dong, L. Wang and Y. Qui, Adv. Optical Mater., 2013, 1, 167-172.
- 50 Q. Xu, H. M. Duong, F. Wudl and Y. Yang, Appl. Phys. Lett., 2004, 85, 1357.
- 51 T. Higuchi, H. Nakanotani and C. Adachi, Adv. Mater., 2015, 27, 2019-2023.
- 52 (a) S.-A. Wang, W.-Y. Hung, Y.-H. Chen and K.-T. Wong, Org. Electron., 2012, 13, 1576-1582; (b) H.-H. Huang, D.-Y. Chua, P.-C. Kao and Y.-C. Chen, Thin Solid Films, 2008, 516, 5669-5672; (c) D.-H. Lee, J. S. Choi, H. Chae, C.-H. Chung and S. M. Cho, Curr. Appl. Phys., 2009, 9, 161–164; (d) K.-L. Chen, J. Nanomater., 2014, 171276.
- 53 L. Bao and M. D. Heagy, Curr. Org. Chem., 2014, 18, 740-772.
- 54 L. Wang, W.-Y. Wong, M.-F. Lin, W.-K. Wong, K.-W. Cheah, H.-L. Tamb and C. H. Chen, J. Mater. Chem., 2008, 18, 4529-4536.
- 55 J. Liang, S. Zhao, X.-F. Jiang, T. Guo, H.-L. Yip, L. Ying, F. Huang, W. Yang and Y. Cao, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 6164-6173.
- 56 S. Xue, X. Qiu, Q. Sun, and W. Yang, J. Moter. Chem. C, 2016, 4, 1568-1578.
- 57 (o) Y. Wang, Wei Liu, Lingyu Bu, J. Li, M. Zheng, D. Zhang, M. Sun, Y. Tao, S. Xuea and W. Yang, J. Mater. Chem. C, 2013, 1, E55-852.; (b) S. Xue, W. Liu, X. Qiu, Y. Gao and W. Yang, J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 18668–18675.; (c) L. Bu, M. Sun, D. Zhang, W. Liu, Y. Wang, M. Zheng, S. Xue and W. Yang, J. Mater. Chem. C, 2013,1, 2028-2035.

This journal is @ The Royal Society of Chemistry 20xx

ARTICLE

DOI: 10.1039/C6TC01469K

J. Nome., 2013, 00, 1-3 | 11

Додаток Г

Акти про впровадження та використання результатів дисертації



AKT

про використання результатів дисертації докторанта Іванюк Христини Богданівни «Фізико-технологічні основи формування органічних та гібридних світловипромінювальних структур із заданими спектрально-енергетичними характеристиками» представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук у навчальному процесі кафедри електронної інженерії

Комісія у складі завідувача кафедри електронної інженерії д.т.н., проф. Яремчук І.Я., д.ф.-м.н., проф. Фітя В.М., д.т.н., проф. Барила Г.І. та д.філ., доцента Булавінець Т.О. склала цей акт про те, що результати дисертації докторанта Іванюк Х.Б. «Фізико-технологічні основи формування органічних та гібридних світловипромінювальних структур із заданими спектрально-енергетичними характеристиками» використано в навчальному процесі кафедри електронної інженерії.

Зокрема, було модернізовано лабораторні роботи для студентів спеціальності 171 «Електроніка» з дисципліни «Органічна електроніка», у яких використано результати досліджень щодо способів пошарового та композитного одночасного осадження органічних сполук із застосуванням технології осадження з розчину та термовакуумного нанесення. Ці методи дозволили отримати поглиблені знання щодо формування ексиплексів на основі як новосинтезованих, так і комерційних матеріалів для світловипромінювальних гетероструктур.

Голова комісії завідувач кафедри електронної інженерії д.т.н., проф.

Affe

Ірина ЯРЕМЧУК

Володимир ФІТЬО

Григорій БАРИЛО

Тетяна БУЛАВІНЕЦЬ

Члени комісії: д.ф.-м.н., проф.

д.т.н., проф.

д.філ., доцент

flee S 1

484



AKT

про використания результатів дисертації Іванюк Христини Богданівни на тему «Фізико-технологічні основи формування органічних та гібридних світловипромінювальних структур із заданими спектрально-енергетичними характеристиками» представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 Технологія, обладнання та виробництво електропної техніки, при виконанні науково-дослідної роботи ДБ/СЕРС та Наукового проєкту Горизонт «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового поколінню» (MEGA Marie Curie International Research Staff Exchange project "Heavy metal free emitters for newgeneration light sources" 2019-2023) кафедри електронної інженерії Національного упіверситету «Львівська політехніка»

Комісія у складі начальника НДЧ д.т.н., ст. дослідника Романа НЕБЕСНОГО, зав. відділу науково-організаційного супроводу наукових досліджень к.т.н. Галини ЛАЗЬКО, в.о. заступника начальника планово-фінансового відділу Ірини ФАСТ та завідувача кафедри електронної інженерії д.т.н., проф. Ірини ЯРЕМЧУК, цим актом підтверджує, що результати дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки Христини ІВАНЮК «Фізико-технологічні основи формування органічних та гібридних світловипромінювальних структур із заданими спектрально-енергетичними характеристиками» використано під час виконання науководослідної роботи ДБ/СЕРС «Розроблення плазмовних наноструктурованих підкладок для підсилення SERS сигналу при детектуванні вибухових речовин», № державної реєстрації 0124U000823 та Наукового проєкту Горизонт «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового покоління» (MEGA Marie Curie International Research Staff Exchange project "Heavy metal free emitters for new-generation light sources" 2019-2023).

В результаті досліджень, виконаних докторантом Івашок Х.Б. у межах науково-дослідної роботи ДБ/СЕРС, удосконалено методику виготовлення наноструктурованих інтерфейсів шляхом модифікації процесу отримання тонких плівок для покращення адгезії осаджених на них наночастинок. Запропонований підхід забезпечив підвищену стабільність та однорідність поверхневого розподілу наночастинок, що є критично важливим для створення високоефективних SERS-підкладок із підвищеним коефіцієнтом підсилення сигналу та відтворюваними аналітичними характеристиками.

У межах проекту Horizon Europe «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового покоління» (MEGA Marie Curie International Research Staff Exchange project "Heavy metal free emitters for new-generation light sources" 2019–2023):

 проведено дослідження фотофізичних і кінетичних параметрів новосинтезованих органічних сполук та плівок на їх основі для подальшого застосування як функціональних шарів органічних і гібридних світловипромінювальних гетероструктур. Досліджено вплив різних донорних та акцепторних складових на фотофізичні та кінетичні параметри цих сполук;

 розроблено дизайн і архітектуру пристроїв з урахуванням фотофізичних, енергетичних і кінетичних параметрів новосинтезованих та комерційних сполук для побудови гетероструктур із заданими спектрально-енергетичними характеристиками. Описано конструктивні методи підвищення ефективності та регулювання колірних параметрів світловипромінювальних гетероструктур;

 запропоновано та реалізовано технологічний підхід, що поєднує флуоресцентие, затримане флуоресцентие та ексиплексне випромінювання в межах однієї гетероструктури. Це забезпечує багатоканальну емісію з регульованими характеристиками «теплого» білого та білого випромінювання, відкриваючи нові можливості для створения ефективних світловипромінювальних пристроїв із широким слектром застосувань.

Голова комісії, Начальник НДЧ, д.т.н., ст.досл.

Роман НЕБЕСНИЙ

Члени комісії: зав. відділу НОСНД, к.т.н.

Галина ЛАЗЬКО

Ірина ФАСТ

в.о. заст. нач. ПФВ

cley Jean Wheee

Іряна ЯРЕМЧУК

завідувач кафедри ЕЛІ, д.т.н., проф.

ДОЧІРНЄ ПІДПРИЄМСТВО ПрАТ «МІКРОПРИЛАД» Україна, 79014, м. Гьова "МІКРОПРИЛАД-07"

нул. Ніщинського, 3 теп. (0322) 78-04-12 78-84-43 фаюс. (0322) 75-89-37

4 12 19 09 2024 p. Nº 12/09/24

AKT

про використання результатів дисертації Іванюк Христини Богданівни «Фізико-технологічні основи формування органічних та гібридних світловипромінювальних структур із заданими спектрально-енергетичними характеристиками»

Даний акт складений про те, що у ДП «Мікроприлад 07» для підвищення ефективності оптичних сенсорів використані результати дисертації Іванюк Христини Богданівни «Фізико-технологічні основи формування органічних та гібридних світловипромінювальних структур із заданими спектральноенергетичними характеристиками», представленої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 Технологія, обладнання та виробництво електронної техніки.

Зокрема, представниками ДП «Мікроприлад 07» за згодою автора Іванюк Х.Б. протестовано органічні та гібридні світловипромінювальні гетероструктури для сенсорних пристроїв, які побудовані на основі органічної оптопари, що дало змогу забезпечити використання площинних джерел світла різного розміру без втрат кутового розсіювання світла, властивого для точкових джерел світла, зберігаючи при цьому повну функціональну відповідність.

Запропоновані технологісні підходи продемонстрували доцільність використання органічних та гібридних світловипромінювальних структур для підвищення енергоефективності та завадостійкості оптичних сенсорів, які використовуються на підприємстві.

Директор ДП «Мікроприлад-07»



Лішик Ф.О.