

Analysis of interactions in donor-acceptor compounds and their application in organic light-emitting diodes (OLEDs)

(Extended Summary in Polish)

Department of Physical Chemistry and Technology of Polymers

Faculty of Chemistry

Silesian University of Technology

Ph.D. Student: M.Sc. Nicolas Oliveira Decarli

Supervisor: Prof. dr hab. inż. Przemysław Data

Co-supervisor: Dr inż. Piotr Pander



Lista skrótów:

- AIE – indukowana emisja indukowana agregacją (*ang. aggregation-induced emission*)
- AIEE – wzmocnienie emisji indukowane agregacją (*ang. aggregation-induced emission enhancement*)
- DF – opóźniona fluorescencja (*ang. delayed fluorescence*)
- EA – powinowactwo elektronowe (*ang. electron affinity*)
- EBL – warstwa blokująca elektrony (*ang. electron blocking layer*)
- EIL – warstwa wstrzykująca elektrony (*ang. electron injection layer*)
- EML – warstwa emisyjna (*ang. emissive layer*)
- EQE – zewnętrzna wydajność kwantowa (*ang. external quantum efficiency*)
- ETL – warstwa transportująca elektrony
- FWHM – szerokość widma w połowie wysokości (*ang. full width at half maximum*)
- HBL – warstwa blokująca dziury
- HIL – warstwa wstrzykująca dziury
- HTL – warstwa transportująca dziury
- HOMO – najwyższy obsadzony orbital molekularny
- IP – potencjał jonizacji
- IQE – wewnętrzna wydajność kwantowa
- ISC – przejście międzysystemowe
- ITO – tlenek indu i cynku
- LUMO – najniższy nieobsadzony orbital molekularny
- OLED – organiczne diody elektroluminescencyjne
- PF – fluorescencja natychmiastowa
- PLQY – wydajność kwantowa fotoluminescencji
- RISC – odwrócone przejście międzysystemowe
- RTP – fosforescencja w temperaturze pokojowej
- S₀ – stan podstawowy singletowy
- S₁ – pierwszy singletowy stan wzbudzony
- SOC – sprzężenie spin-orbita
- T₁ – pierwszy trypletowy stan wzbudzony
- TADF – termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja
- ΔE_{ST} – różnica między energią stanów S₁ i T₁

Lista Publikacji:

1. W. P. Silva, **N. O. Decarli**, L. Espíndola, K. Erfurt, A. Blacha-Grzechnik, P. Pander, M. Lapkowski and P. Data “Multifunctional Properties of D-A Luminophores Based on Acenaphthopyrido[2,3-b]pyrazine Core: Photophysics, Photochemistry, and Efficient Solution-Processed OLEDs.” *J Mater Chem C*. **2023**, 1, 3777. **doi:10.1039/D3TC02860G**
2. P. P. Abatti, **N. O. Decarli**, S. Gogoc, P. Data, I. H. Bechtold, E. Westphal and H. Gallardo. “Shedding Light on Highly Emissive 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole Derivatives: Synthesis and Aggregate-Dependent Emission.” *Chempluschem*, **2023**, e202300539. **doi:10.1002/cplu.202300539**
3. T. Hosono, **N. O. Decarli**, P. Z. Crocomo, T. Goya, L. E. de Sousa, N. Tohnai, S. Minakata, P. de Silva, P. Data and Y. Takeda. “The regioisomeric effect on the excited-state fate leading to room-temperature phosphorescence or thermally activated delayed fluorescence in a dibenzophenazine-cored donor-acceptor-donor system.” *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 4905-4913 **doi:10.1039/d1tc05730h**
4. **N. O. Decarli**, E. Zapp, B. S. de Souza, E. R. Santana, J. P. Winiarski and I. C. Vieira. “Biosensor based on laccase-halloysite nanotube and imidazolium zwitterionic surfactant for dopamine determination.” *Biochem Eng J.*, **2022**, 186, 108565. **doi:10.1016/j.bej.2022.108565**
5. S. Goto, Y. Nitta, **N. O. Decarli**, L. E. de Sousa, P. Stachelek, N. Tohnai, S. Minakata, P. de Silva, P. Data and Y. Takeda. “Revealing the internal heavy chalcogen atom effect on the photophysics of the dibenzo[a,j]phenazine-cored donor-acceptor-donor triad.” *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 13942-13953. **doi:10.1039/d1tc02635f**

1. Streszczenie

Ta praca eksploruje cztery serie związków o różnych strukturach rdzeni (akceptorów), a mianowicie **PyBTA** ([1,2,3]triazolo[4,5-b]pirydyna), **NQPy** (acenaphtopyrido[2,3-b]pirazyna), **TTT** (tris([1,2,4]triazolo)[1,3,5]triazyna) oraz **JAP** (dibenzo[a,j]fenazyna), przeznaczone do zastosowania w urządzeniach OLED. Różne kombinacje cząsteczek donora-akceptora zostały scharakteryzowane i zastosowane z powodzeniem w urządzeniach. Dla związków **PyBTA** opracowano trzy różne izomery poprzez zmianę położenia grupy metylowej, z trzema różnymi donorami dla każdego z nich. Niektóre z tych związków wykazywały fosforescencję w temperaturze pokojowej (RTP), podczas gdy inne wykazywały właściwości termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF). W fotofizyce związków **PyBTZ-x-PTZ** i **PyBTZ-x-PXZ** zaobserwowano wkłady różnych konformerów w emisjach PF i DF, przypisując je do konformerów aksjalnych (*axial*) i ekwatorialnych (*equatorial*) donorów **PTZ** (fenotiazyna) i **PXZ** (fenoksazyna). Pochodne **NQPy** prezentowały wielofunkcyjne właściwości, wykazując TADF, RTP lub RTP/TADF, które można było modyfikować doбором donora. Dodatkowo wykazały efektywną generację tlenu singletowego i charakteryzowały się cechami emisji indukowanej agregacją (AIE) oraz indukowanemu agregacją wzmocnienia emisji (AIEE). Seria związków **TTT** była badana z podstawieniem grup metylowych w różnych miejscach w molekuale, co prowadziło do znacznych zmian w ich fotofizyce. Wszystkie trzy pochodne wykorzystywały **PTZ** jako donora, a obecność konformerów była obserwowana w emisjach PF i DF. Dodanie grupy metylowej do donora niemalże zlikwidowało właściwości DF, podczas gdy dodanie grupy metylowej do łącznika fenyłowego zmniejszyło wkład DF w porównaniu z pochodną bez grupy metylowej, choć wkład DF pozostał wyraźny. Ponadto, pochodne **TTT** wykazywały również efektywne właściwości agregacyjne, takie jak AIEE. Regioizomery związków **JAP** wykazywały właściwości TADF lub RTP w zależności od podstawienia donorem i jego rodzaju. Warto zauważyć, że wydajność OLED osiągnęła nawet 15,9% dla **PyBTA-2-PTZ**, 15,3% dla **NQPy-DMAC** i 12,4% dla **TTT-PTZ**, wszystkie wytworzone przy użyciu procesu roztworowego (mokrego).

2. Wstęp

2.1. Półprzewodniki organiczne

Przewodniki to materiały, w których ładunki elektryczne mogą swobodnie się poruszać. Innymi słowy, w przewodniku pasma walencyjne i pasma przewodzenia pokrywają się, a między nimi nie ma przerwy energetycznej.¹ W kontrze do przewodników, izolatory to materiały, w których ładunki elektryczne nie przemieszczają się łatwo lub mają bardzo niską przewodność z powodu znacznej przerwy energetycznej między pasmami walencyjnymi a przewodzenia. Z kolei półprzewodniki to materiały, w których ładunki mogą przepływać, ale ich ruchliwość jest umiarkowana, głównie z powodu umiarkowanej przerwy energetycznej między pasmami walencyjnymi a przewodzenia. Różnica poziomów energetycznych jest nazywana przerwą energetyczną. Półprzewodniki odgrywają kluczową rolę w różnych technologiach, takich jak organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED), organiczne tranzystory polowe (OFET) i organiczna fotowoltaika (OPV).² W kontekście organicznych półprzewodników pasma walencyjne i przewodzenia (choć dla pojedynczych cząsteczek nie są to już pasma, ale dyskretne poziomy energetyczne) są często nazywane najwyższym obsadzonym orbitalem molekularnym (HOMO) i najniższym nieobsadzonym orbitalem molekularnym (LUMO). HOMO pojedynczej cząsteczki może być skojarzone z potencjałem jonizacji (IP), który reprezentuje energię potrzebną do usunięcia elektronu z cząsteczki. Z kolei LUMO związany jest z powinowactwem elektronowym (EA), który reprezentuje energię potrzebną cząsteczce do ustabilizowania dodatkowego elektronu.² Istnieje wiele metod modyfikacji HOMO i LUMO, a jednym z najbardziej skutecznych podejść jest chemiczne zmiany donorów i akceptorów do układów π -sprzężonych.³ Ponadto, przerwa energetyczna organicznych półprzewodników jest ściśle związana z ich zastosowaniem. Na przykład, w zastosowaniach OLED, przerwa energetyczna organicznego półprzewodnika jest bezpośrednio związana z absorbowaną energią i kolorem emitowanego światła.³ Z drugiej strony, w OPV przerwa energetyczna jest kluczowa dla absorbowania energii i skutecznego separowania ładunków w celu przekształcania energii słonecznej w elektryczność.³ Biorąc pod uwagę powszechne użycie półprzewodników w życiu codziennym, począwszy od komputerów i smart TV, aż po

smartfony i wiele innych, to ta dziedzina ma ogromne znaczenie i oferuje liczne możliwości do badań i innowacji.

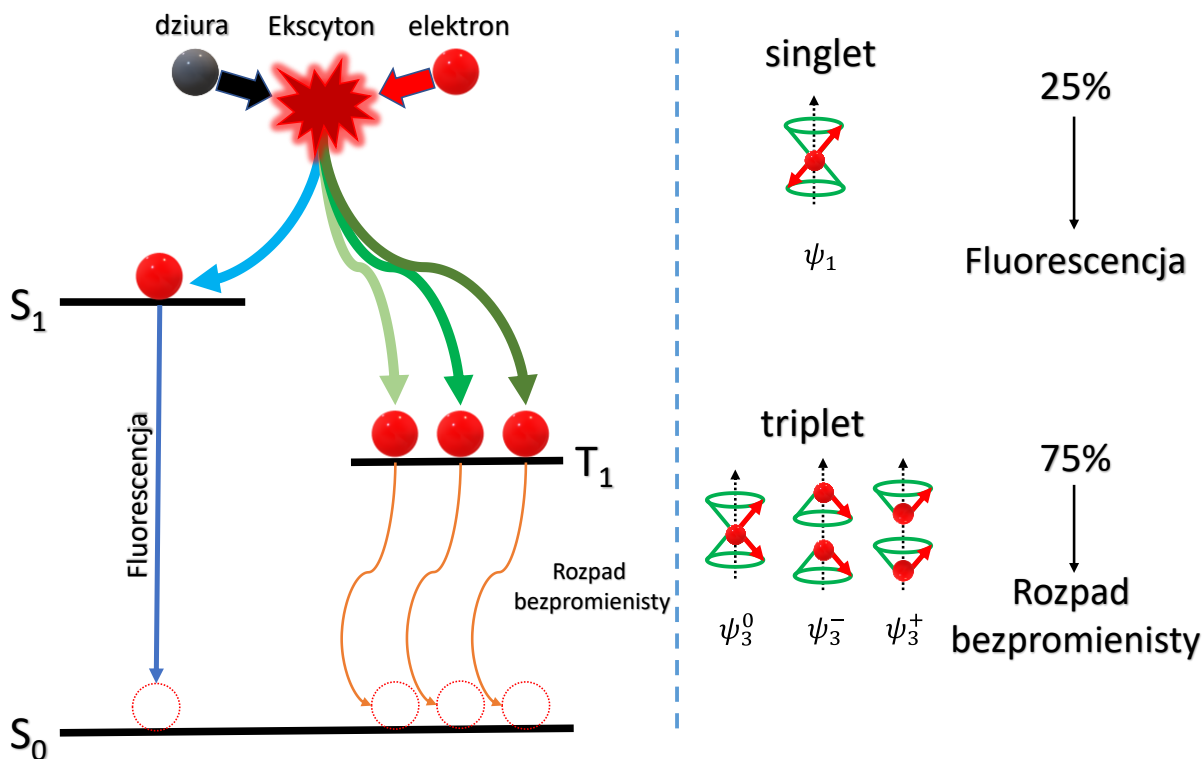
2.2. Urządzenia OLED

Oświetlenie sztuczne w postaci ognia znane jest od pradawnych czasów. Znaczącym kamieniem milowym było osiągnięcie, kiedy pierwszą lampę, znaną jako lampa łukowa, wynalazł Humphry Davy w 1802 roku. Minęło 77 lat, zanim Thomas Edison w 1879 roku wprowadził do użytku pierwszą komercyjnie opłacalną lampę żarową. Od tego czasu oświetlenie stało się integralną częścią życia ludzi. Koncepcja LED była początkowo sugerowana w 1907 roku.⁴ W dzisiejszych czasach praktycznie niemożliwe jest wyobrażenie sobie życia bez smartfonów, smart TV i laptopów. Te urządzenia (OLED i LED) stały się nieodzowne dla ludzkości i odegrały kluczową rolę w rozwoju społecznym. Jednym z kluczowych czynników przyczyniających się do ich popularności jest ich wykorzystanie w ekranach urządzeń elektronicznych. Ekran OLED zrewolucjonizowały wyświetlacze elektroniczne i źródła światła. Ekran OLED przewyższają tradycyjne ekrany ciekłokrystaliczne (LCD) pod wieloma względami. Nie wymagają oddzielnego systemu podświetlania, co skutkuje bardziej energooszczędną pracą i wyrazistszymi kolorami. Dodatkowo, ekrany OLED są cienkie i elastyczne, oferując elegancki i adaptowalny profil.⁵

2.2.1. Pierwsza generacja OLEDów

Współczesny OLED został po raz pierwszy opracowany w 1987 roku przez C. W. Tanga i S. A. VanSlyke'a. W tamtym momencie samo wytworzenie takiego urządzenia stanowiło wielkie odkrycie i miało ogromny wpływ na dziedzinę. Ich urządzenie osiągnęło wówczas, jak to nazwali, „Wysoką zewnętrzną sprawność kwantową na poziomie 1 % przy sprawności świetlnej 1,5 lm/W i jasności powyżej 1000 cd/m², wszystko to przy napięciu włączenia niższym niż 10 V”.⁴ Po ich artykule liczni badacze zaczęli publikować prace na temat OLED-ów o różnych strukturach i korzystając z różnych emiterów organicznych. Pierwsza generacja urządzeń OLED korzystała wyłącznie z emiterów fluorescencyjnych, które nie były w stanie wykorzystać trypletowych stanów wzbudzonych. Chromofory w OLED-ach są pobudzane elektrycznie poprzez rekombinację dziur i elektronów. Z tych

rekombinacji, ze względu na statystykę spinów, 25% prowadzi do stanu singletowego, a 75% prowadzi do stanu trypletowego.⁶ W przypadku konwencjonalnego emitera fluorescencyjnego stany trypletowe (T_1) ulegają przejściu bezemisijnemu do stanu podstawowego (S_0), co prowadzi do ograniczonej wydajności.⁶ Gdy molekula jest elektrycznie pobudzana, dziury i elektrony przychodzą z elektrod, aby zrekombinować w EML. Gdy ekscyton jest utworzony, istnieje jedna możliwość spinu dla stanu singletowego ($m_s = 0$) i trzy możliwości dla stanu trypletowego ($m_s = 1$ lub 0 lub -1). W tym momencie już można zrozumieć, dlaczego limit wewnętrznej sprawności kwantowej (IQE), opisanej wcześniej, wynosi tylko 25% dla emiterów fluorescencyjnych, ponieważ jeden na cztery generowane stany wzbudzenia to S_1 , a trzy to T_1 . Na przedstawionym na **Rysunek 1** diagramie Jabłońskiego widać, jak zachowuje się emiter fluorescencyjny pobudzany elektrycznie w urządzeniu OLED. Dwa lata po opracowaniu pierwszego OLED-a, w 1989 roku ta sama grupa opublikowała pierwsze emitery o kolorze pomarańczowym i czerwonym, autorstwa C. W. Tanga, S. A. VanSlyke'a i C. H. Chena.⁷ Dzięki dwóm nowym związkom pochodnym malonitrylu z różnymi bocznymi grupami aminowymi, nazwanymi DCM1 i DCM2, osiągnęli EQE na poziomie 2,3% w obu przypadkach przy Alq3 jako hoście (matrycy). Zaobserwowali, że stężenie emitera w materiale hosta było istotne dla działania OLEDa. Maksimum emisji wykazywało zależność od procentowego domieszkowania emiterym, zmieniając emisję od 570 do 620 nm dla DCM1 i od 610 do 650 nm dla DCM2.⁷



Rysunek 1. Elektryczne pobudzenie emitera fluorescencyjnego i wyjaśnienie statystyki spinów.

2.2.2. Druga generacja OLED-ów (PhOLEDs)

Problemem w pierwszej generacji OLED-ów była niska maksymalna wewnętrzna wydajność kwantowa (IQE) na poziomie 25%, wynikająca ze statystyki spinów.⁸ Aby rozwiązać ten problem, opracowano drugą generację emiterek z materiałami fosforescencyjnymi w temperaturze pokojowej (RTP), które są w stanie wykorzystać 75% elektronów w stanie T_1 , proszę porównać sekcję 2.3.2.^{8,9} Aby to osiągnąć, idea polegała na wzmocnieniu sprzężenia spin-orbita (SOC) poprzez dodanie metali ciężkich w kompleksach z ligandami organicznymi.⁸ SOC to efekt relatywistyczny, który występuje, gdy elektron w ruchu doświadcza pola magnetycznego z ruchu innych elektronów w molekuale lub w wyniku zastosowania zewnętrznego pola elektrycznego.¹⁰ To wpływa na sprzężenie między spinem a pędem elektronu, dodając stopień swobody dla spinu elektronu.¹⁰ Molekuły z obecnością atomów o wysokiej liczbie atomowej mogą dostarczyć wyższego SOC ze względu na obecność większej liczby elektronów w strukturze ich

zamkniętych powłok. Ten efekt nazywany jest efektem ciężkiego atomu i polega na zwiększeniu SOC poprzez wyższy moment pędu, który dominuje w przypadku ciężkich atomów.¹⁰ Metale takie jak platyna i iryd są często eksplorowane w drugiej generacji emiterów.^{11,12} Te kompleksy o wyższym SOC mogą dostarczyć emisję z T_1 , redukując procesy bezpromieniste. Ponadto, obecność ciężkich atomów sprzyja przejściu międzysystemowemu (ISC) z S_1 do T_1 , osiągając IQE na poziomie 100% dla tych materiałów. Te fosforescencyjne OLED-y są również nazywane PhOLED.^{8,9}

2.2.3. Trzecia generacja OLED-ów

Trzecia generacja OLED-ów korzysta z cząsteczek, które wykazują właściwości termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF). Podobnie jak ich fosforescencyjne odpowiedniki, materiały TADF również mogą wykazywać wewnętrzną sprawność kwantową (IQE) sięgającą nawet 100%.^{6,13} W TADF stany wzbudzenia potrójnego T_1 są przekształcane w stan S_1 poprzez odwrócone przejście międzysystemowe (RISC).¹³ Dzięki temu emisja PF i TADF pochodzi z tego samego stanu wzbudzenia i zazwyczaj wykazuje ten sam profil spektralny. Pierwsze zastosowanie molekuly wolnej od metali wykazującej TADF w urządzeniach OLED miało miejsce w 2011 roku. Dokonali tego Endo i współautor z grupy prof. Adachi.¹⁴ Autorzy ci zaprojektowali molekułę o nazwie PIC-TRZ, wykazującą separację między grupą akceptorową a donorem, skutecznie rozdzielającą HOMO i LUMO.¹⁴ Wyraźna separacja tych orbitali generuje niewielką przerwę energetyczną między stanami S_1 a T_1 (ΔE_{ST}), co jest istotne dla procesu TADF.¹⁵ Dzięki temu autorzy osiągnęli EQE na poziomie 5,3%.¹⁴ Przełomowa dla tematyki była publikacja z 2012 roku w czasopiśmie Nature autorstwa Uoyamy i innych z grupy Adachi.¹⁶ Opublikowali oni 6 pochodnych dicyjanobenzenu, używając karbazolu jako donora, z których trzy były materiałami TADF, a zastosowane w OLED były 2CzPN, 4CzIPN i 4CzTPN-Ph.¹⁶ Te molekuly wykazywały kolory emisji od niebieskiego do pomarańczowego, uzyskane przez dekorowanie karbazolu dodatkowymi grupami. Jako hosta/matrycy dla luminoforów zielonych i pomarańczowych użyli CBP, a dla emiterów niebieskich PPT.¹⁶ Raportowane EQE wynosiło 19,3% dla zielonego (4CzIPN), 11,2% dla niebieskiego (2CzPN) i 8,0% dla pomarańczowego (4CzTPN-Ph) OLED, znacznie wyższe niż wcześniej publikowane 5,3%.¹⁶

2.3. Procesy fotoluminescencyjne

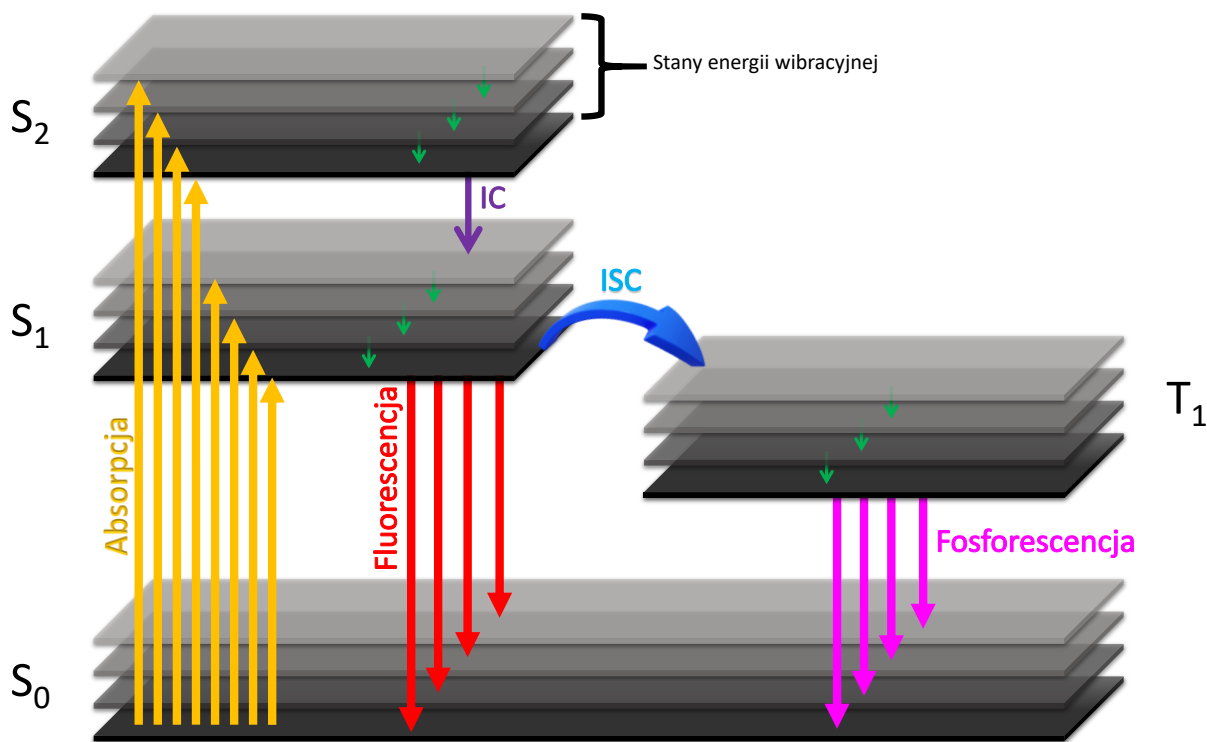
Jak wspomniano wcześniej, fotoluminescencji emisji jest kluczowym aspektem urządzeń OLED. Te procesy zostaną szczegółowo omówione w tej sekcji, ze szczegółową dyskusją na temat różnic między fluorescencją, fosforescencją, a termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencją. Ponadto zostaną wyjaśnione niektóre procesy prowadzące do przejść bezpromienistych. Ponadto omówione zostaną efekty agregacji, które przyczyniają się do tłumienia lub wzmacniania emisji.

2.3.1. Fluorescencja

Fluorescencja to najbardziej podstawowy proces prowadzący do emisji światła przez chromofor. W pierwszym przypadku chromofor jest wzbudzany, co powoduje przeniesienie elektronu ze stanu podstawowego (S_0) do stanu wzbudzonego (S_n). Zgodnie z regułą Kashy, elektrony mogą być emitowane w dużej ilości tylko przez najniższy stan wzbudzony, więc nawet jeśli elektron przechodzi do drugiego lub trzeciego stanu wzbudzonego, zostanie szybko przeniesiony bezemisyjnie do pierwszego stanu wzbudzonego, w tym przypadku S_1 . Molekuła w stanie S_1 może podlegać dwóm konkurencyjnym procesom, oprócz zaniku bezemisyjnego bezpośrednio do stanu podstawowego. W pierwszym chromofor w stanie S_1 wraca do stanu podstawowego (S_0) poprzez emisję światła (fluorescencję). W drugim procesie elektron ulega ISC do stanu trypletowego (T_n), z którego najczęściej zachodzi bezemisyjne przejście do S_0 .

2.3.2. Fosforescencja

Emitery fosforescencyjne oferują alternatywną możliwość promienistych przejść ze stanów T_1 . Ten proces od T_1 do S_0 nazywany jest fosforescencją i jest to proces spinowo wzbroniony, ponieważ zachodzi z odwróceniem spinu elektronu, gdyż stan podstawowy ma charakter singletowy. W przeciwieństwie do emiterów fluorescencyjnych, k_{ISC} jest zazwyczaj duże w luminoforach fosforescencyjnych ze względu na sprzężenie spin-orbita, przyspieszające nie tylko przejście T_1 do S_0 , ale także S_1 do T_1 . Diagram Jabłońskiego na **Rysunek 2** pokazuje zachowanie typowego emitera fosforescencyjnego w stanie wzbudzonym.



Rysunek 2. Diagram Jabłońskiego fosforescencji ogólnego emitera.

Podczas stosowania emitera fosforescencyjnego w urządzeniach OLED, wzbudzenie elektryczne prowadzi do powstania 75% stanów T₁ i 25% stanów S₁. Ponadto, efektywny ISC pomaga w promowaniu przejścia ze stanu S₁ do stanu T₁, co może prowadzić do fosforescencji stanowiącej 100% elektroluminescencji. SOC to efekt relatywistyczny związany z momentem pędu i spinem elektronu, odgrywający istotną rolę w procesie ISC.^{17,18} SOC przyspiesza również szybkość promienistego przejścia z T₁ do S₀, czyli fosforescencji.^{17,18} Oprócz stosowania kompleksów metali z ligandami organicznymi w celu osiągnięcia efektywnego SOC i umożliwienia szybkiego przejścia z T₁ do S₀, materiały o podobnych właściwościach ale wolne od metali zyskują na popularności. Czyste związki organiczne, wolne od metali, nie są jednak tak efektywne ze względu na niższą amplitudę SOC.¹⁹ Czynniki takie jak procesy bezemisyjne przyczyniają się do obniżenia wydajności kwantowej luminoforu w temperaturze pokojowej, w tym fosforescencji.¹⁹

Efekt ciężkiego atomu to zakłócenie w SOC spowodowane obecnością atomu o dużej liczbie atomowej. Ten efekt można zaobserwować w kompleksach z metalami

przejściowymi, tak jak w pracach przedstawionych w sekcji fosforescencji OLED. Poza tym efekt ciężkiego atomu można osiągnąć również z niemetalicznymi atomami, takimi jak brom, jod, selen czy tellur.^{18,20} Inną strategią, którą można przyjąć, jest wprowadzenie atomów z wolnymi parami elektronowymi, takich jak tlen, azot, siarka czy fosfor.²¹

2.3.3. Termicznie aktywowana fluorescencja opóźniona (TADF)

Termicznie aktywowana fluorescencja opóźniona (TADF) występuje, gdy cząsteczka może wewnątrzcząsteczkowo przekształcić stany T_1 w stany S_1 , poprzez wykorzystanie energii cieplnej otaczającej materii w procesie RISC.²² RISC jest aktywny, gdy cząsteczka wykazuje niewielką przerwę energetyczną pomiędzy stanami S_1 a T_1 (ΔE_{ST}), zazwyczaj mniejszą niż 0,3 eV. Mała wartość ΔE_{ST} jest konieczna do uzyskania szybkiego k_{RISC} (choć nie jest jedynym czynnikiem warunkującym). Najpopularniejszym sposobem osiągnięcia niskiej wartości ΔE_{ST} jest przestrzenne rozdzielenie HOMO i LUMO.^{23–25} Łatwym sposobem uzyskania takiego rozdzielenia jest użycie cząsteczek z grupami donorowymi (D) i akceptorowymi (A). Te struktury wykazują charakter z przeniesieniem ładunku (CT) dla wzbudzonych stanów singletowych i trypletowych.^{26–28} Jednak RISC nie jest bezpośrednio zależny od ΔE_{ST} , gdy stan wzbudzenia singletowy i trypletowych przyjmują ten sam charakter CT (lub ogólnie ten sam charakter).²⁶ W tym przypadku SOC między stanami trypletowymi a singletowymi o tej samej topologii orbitali wynosi zero, a k_{RISC} nie jest odwrotnie proporcjonalny do ΔE_{ST} .²⁹ RISC jest zatem wzmacniany poprzez sprzężenie vibroniczne między lokalnie wzbudzonym stanem trypletowym (3LE) a stanem trypletowym z przeniesieniem ładunku (3CT).²⁶ Innymi słowy, wyższe k_{RISC} można osiągnąć dzięki obecności stanu trypletowego o charakterze LE, gdy pierwszy stan trypletowy i pierwszy stan wzbudzony singletowy mają charakter CT.²⁶

Przy niższych temperaturach emisja TADF jest tłumiona, a emisja fosforescencji przy niskich temperaturach staje się procesem dominującym.³⁰ W praktyce fosforescencję i TADF można rozumieć jako konkurencyjne procesy, gdzie oba konkurują o elektrony stanu trypletowego.³¹ To, co będzie decydować o tym, które dominuje i jest bardziej wyraźne, to zależność między k_{RISC} , k_{ISC} oraz k_P .³¹ Typowe jest obserwowanie przejścia od TADF do fosforescencji wraz ze spadkiem temperatury: przy niższych temperaturach

dominuje fosforescencja, podczas gdy przy wyższych temperaturach dominuje TADF. k_{RISC} można obliczyć za pomocą poniższego równania:⁶

$$k_{RISC} = \frac{\phi_{RISC}}{\tau_{DF}} \left(\frac{\phi_{PF} + \phi_{DF}}{\phi_{PF}} \right) \quad (2)$$

Gdzie ϕ_{PF} oznacza wydajność kwantową fluorescencji natychmiastowej, ϕ_{DF} oznacza wydajność kwantową opóźnionej fluorescencji, τ_{DF} to czas życia opóźnionej fluorescencji. Gdy stosunek DF/PF jest większy lub równy 4, ϕ_{RISC} zbliża się do 1, a równanie 2 staje się równaniem 3.⁶

$$k_{RISC} = \frac{1}{\tau_{DF}} \left(\frac{\phi_{PF} + \phi_{DF}}{\phi_{PF}} \right) \quad (3)$$

Stosunek DF/PF można wyrazić przez amplitudę zaniku emisji (A) pomnożoną przez czas życia (τ) emisji, jak pokazano w równaniu 4.⁶

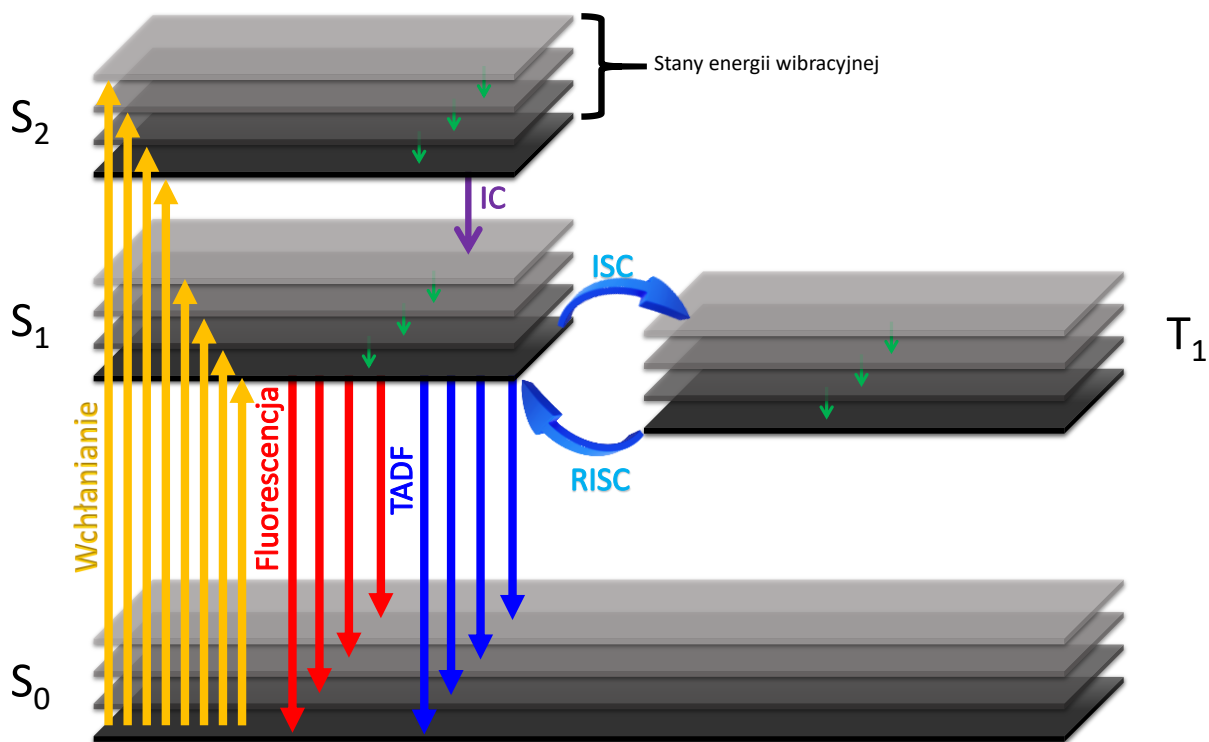
$$\frac{\phi_{DF}}{\phi_{PF}} = \frac{A_{DF} \tau_{DF}}{A_{PF} \tau_{PF}} \quad (4)$$

Wartość k_{TADF} można również określić za pomocą poniższego równania:

$$k_{TADF} = \frac{1}{3} k_{PF} \exp \left[\frac{-\Delta E_{ST}}{k_b T} \right] \quad (5)$$

Gdzie k_{PF} to stała szybkości fluorescencji natychmiastowej; k_b to stała Boltzmana; T to temperatura, a ΔE_{ST} to różnica energetyczna między najniższym singletowym i trypletowym stanem wzbudzonym.³²

Cząsteczki TADF zachowują się w pewien sposób podobnie do emiterów fosforescencyjnych w OLED-ach, ponieważ również są w stanie osiągnąć 100% IQE poprzez pozyskiwanie trypletowych stanów wzbudzonych, jednakże poprzez fluorescencję, tj. stan S_1 . **Rysunek 3** przedstawia uproszczony diagram Jabłońskiego przedstawiający typowego emitera TADF.³³



Rysunek 3. Diagram Jabłońskiego dla typowego emitera TADF.

3. Związki chemiczne analizowane w tej pracy doktorskiej

Dokonano systematycznych modyfikacji w akceptora i donora w celu lepszego zrozumienia wpływu struktury molekularnej na właściwości TADF i RTP. Modyfikacje w rdzeniach akceptorów obejmują struktury izomeryczne używane do oceny zmiany właściwości w odpowiedzi na małe modyfikacje w strukturach D-A i D-A-D. Ponadto wpływ grupy metylowej w mostku fenylovym lub w donorze był badany w systemie o formie (D-Ph)₃-A. Pełny opis molekuł jest przedstawiony w każdym z kolejnych rozdziałów, w tym omówienie ich zmienności strukturalnej. Jak omówiono szczegółowo we wprowadzeniu, rozwijanie nowych luminoforów jest istotne dla poprawy zrozumienia zależności między strukturą a właściwościami, a także efektywności takich emiterów w OLED-ach. Otrzymane pochodne zostały zsyntetyzowane przez współpracowników z Politechniki Śląskiej w Gliwicach, oraz z Uniwersytetu Osakijskiego w Osace, Japonia. Pochodzenie próbek w każdym przypadku jest wskazane na początku odpowiedniego rozdziału.

4. Wyniki

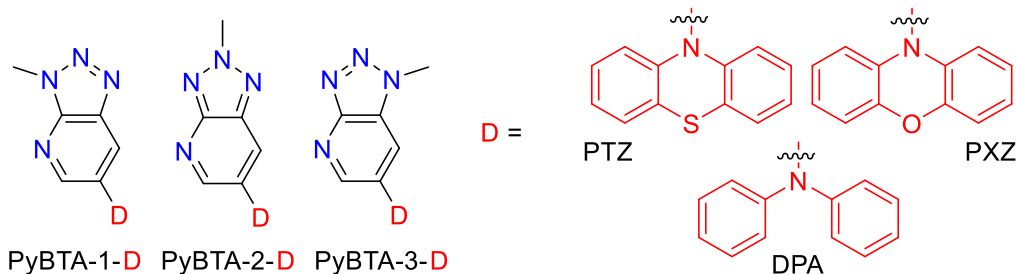
W niniejszej pracy badano wybrane, nowo opracowane pochodne donor-akceptor oparte na czterech różnych rdzeniach akceptorów. Właściwości fotoluminescencyjne tych systemów zostały scharakteryzowane, a zastosowano je jako emitery w urządzeniach OLED. Badania fotofizyczne przeprowadzono przy użyciu kamery iCCD oraz impulsowego lasera do czasowo-rozdzielczej rejestracji widm fotoluminescencji i czasów zaniku luminescencji. Ponadto, wykorzystanie kriostatu pozwoliło na zmienność temperatury, co pomogło zidentyfikować istotne parametry próbek, takie jak energie trypletowych stanów wzbudzonych i zależność czasu zaniku luminescencji (TADF i RTP) od temperatury. Inne parametry, które zostały ocenione za pomocą tego sprzętu, to stosunek między fluorescencją natychmiastową a opóźnioną, ważny parametr, który można wykorzystać do obliczeń k_{RISC} . Analizy przeprowadzone w dwóch macierzach stałych miały na celu ocenę wpływu macierzy niepolarniej i polarnej na właściwości emisyjne luminoforów. Macierz polarna stabilizuje stany wzbudzone o charakterze CT i może wpływać na parametry fotofizyczne luminoforów wykazujących przeniesienie

ładunku. Po pełnej charakteryzacji związku te zostały zastosowane jako warstwy emisyjne w urządzeniach OLED wytwarzanych metodą moką (z roztworu).

4.3. Izomery triazolopirydyny (PyBTA-1, PyBTA-2 i PyBTA-3)

Wersja robocza artykułu opisującego badania przedstawione w tym rozdziale jest w trakcie przygotowywania do przesłania do czasopisma Journal of Materials Chemistry C. Tytuł manuskryptu brzmi: „Tailoring TADF Properties: A comprehensive analysis of isomerism in [1,2,3]triazolo[4,5-b]pyridine compounds for enhanced OLED performance and beyond”.

Te molekuly zostały zsyntetyzowane przez Dr. Leandro Espíndola i Pana Welissona de Pontes Silva. Rdzenie [1,2,3]triazolo[4,5-b]pirydyny zostały zaprojektowane i zbadane w trzech różnych formach izomerycznych, aby zrozumieć znaczenie położenia grupy metylowej na właściwości akceptorowe w fotofizyce tych pochodnych. Ponadto ten rdzeń nie był wcześniej badany w luminoforach TADF i/lub RTP. Otrzymano trzy różne izomery pozycyjne z bromowanego rdzenia akceptorowego: 6-bromo-3-metylo-3*H*-[1,2,3]triazolo[4,5-b]pirydyna, 6-bromo-2-metylo-2*H*-[1,2,3]triazolo[4,5-b]pirydyna i 6-bromo-1-metylo-1*H*-[1,2,3]triazolo[4,5-b]pirydyna. Następnie zostały one sparowane z donorami **PTZ**, **PXZ** i **DPA**, co dało łącznie 9 molekulek przedstawionych na **Rysunek 4**.



Rysunek 4. Molekuly donorowo-akceptorowe oparte na izomerycznych pochodnych [1,2,3]triazolo[4,5-b]pirydyny, zsyntetyzowane przez Dr. Leandro Espíndola i Pana Welissona de Pontes Silva.

Analiza związków PyBTA pokazała, jak małe zmiany w rdzeniu mogą wpływać na właściwości materiałów. Położenie grupy metylowej można wykorzystać do dostrojenia właściwości TADF w zależności od donora. Ponadto, można było zaobserwować

zróźnicowanie opóźnionej fluorescencji dla molekuł z donorami PTZ i PXZ z powodu istnienia konformerów aksjalnych i ekwatorialnych. Poza tym badania fotofizyki wykazały obiecujące wyniki dla tych związków pod kątem zastosowania w urządzeniach OLED. Po tych analizach OLEDy zostały wytworzone w procesie mokrym (z roztworu), a najlepsze wyniki uzyskano dla **PyBTA-2-PTZ** i **PyBTA-1-PXZ**, osiągając odpowiednio 15,9% i 14,9% EQE. Jednostka PyBTA okazała się obiecująca jako bogaty w azot rdzeń do opracowania związków TADF. W przyszłości inny rdzeń akceptorowy może być eksplorowany dla jego izomerów, które dostarczą małych modyfikacji, a ta praca może być wykorzystane jako odniesienie. W perspektywie możliwe byłoby zbadanie większej liczby donorów (korzystając z akceptora PyBTA), takich jak DPAC i DMAC, na przykład. Kolejna opcja to wykorzystanie przedstawionych molekuł w innych zastosowaniach, takich jak generacja tlenu singletowego, terapia fotodynamiczna, czy badanie właściwości, takich jak emisja indukowana agregacją (AIE). Wyniki tej pracy zostały zestawione w Tabeli 1 (podstawowe właściwości fotofizyczne), Tabeli 2 (charakterystyki OLED) i

Tabeli 3 (wyniki analizy czasowo-rozdzielczej).

Tabela 1. Właściwości fotofizyczne związków PyBTA-1,2,3-Donor w rozcieńczonych roztworach.

| Związki | $\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ [$\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$] | $\lambda_{\text{emis(DCM)}}/\text{nm}$ [PLQY/%] | $\lambda_{\text{emis(Toluene)}}/\text{nm}$ [PLQY/%] |
|-------------|---|--|--|
| PyBTA-1-DPA | 257; 290; 394 [11,8; 16,6; 4,16] | 505[61,0] | 467[62,0] |
| PyBTA-2-DPA | 266; 283sh; 392 [18,1; 15,6; 7,1] | 522[62,0] | 478[74,0] |
| PyBTA-3-DPA | 266; 291; 378 [16,6; 15,8; 9,2] | 499[56,0] | 458[79,0] |
| PyBTA-1-PXZ | 295; 316sh; 411 [11,0; 8,3; 0,7] | - | 553[2,7] |
| PyBTA-2-PXZ | 288; 317sh; 423 [12,4; 6,0; 0,8] | - | 576[1,7] |
| PyBTA-3-PXZ | 285; 317sh; 416 [8,3; 5,3; 0,8] | - | 549[5,3] |
| PyBTA-1-PTZ | 256; 293; 319sh; 391sh [28,6; 5,4; 2,1; 0,4] | 472[0,1] | 566[0,9] |
| PyBTA-2-PTZ | 256; 288; 321sh; 382sh [23,7; 7,5; 1,9; 0,7] | 474[0,1] | 593[0,1] |
| PyBTA-3-PTZ | 256; 286; 333; 414sh [18,4; 4,2; 1,6; 0,2] | 461[0,1] | 565[1,3] |

Tabela 2. Właściwości fotofizyczne urządzeń OLED 1-9.

| Urządzenie | Związek | λ_{emiss} (nm) | EQE_{max} (%) | Luminancja (cd m^{-2}) | Napięcie włączenia (V) | Wydajność prądowa (cd A^{-1}) | FWHM (nm) |
|------------|-------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--|--------------|
| 1 | PyBTA-1-PTZ | 566 | 6,4 | 1660 | 4,0 | 9,2 | 98 |
| 2 | PyBTA-2-PTZ | 573 | 15,9 | 2063 | 4,7 | 16,0 | 94 |
| 3 | PyBTA-3-PTZ | 569 | 6,0 | 992 | 3,7 | 7,9 | 91 |
| 4 | PyBTA-1-PXZ | 564 | 14,9 | 3621 | 4,3 | 22,6 | 105 |
| 5 | PyBTA-2-PXZ | 569 | 6,6 | 2922 | 4,4 | 11,6 | 92 |
| 6 | PyBTA-3-PXZ | 567 | 9,6 | 1280 | 4,1 | 11,9 | 96 |
| 7 | PyBTA-1-DPA | 487 | 1,4 | 304 | 4,6 | 3,1 | 147 |
| 8 | PyBTA-2-DPA | 485 | 2,0 | 253 | 3,8 | 2,6 | 74 |
| 9 | PyBTA-3-DPA | 480 | 1,7 | 70 | 3,6 | 1,9 | 117 |

Tabeli 3. Parametry fotofizyczne uzyskane w analizie czasowo-rozdzielczej.

| PyBTA | HOST | τ_{PF} (ns) ^a | τ_{DF} (μ s) ^b | DF/PF ^c | S ₁ (eV) ^e | T ₁ (eV) ^e | ΔE_{ST} (eV) ^f | λ_{max} PF (nm) | k _{RISC} (s ⁻¹) ^d |
|-------|--------|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|---|
| 1-PTZ | Zeonex | 26 ±0,4 | 87,9 ±3,6 | 10,9 | 2,77 | 2,65 | 0,12 | 506 | 1,24×10 ⁵ |
| | CBP | 24 ±0,4 | 17,2 ±1,8 | 1,7 | 2,72 | 2,56 | 0,16 | 526 | 9,88×10 ⁴ |
| 2-PTZ | Zeonex | 20 ±0,2 | 22,5 ±1,4 | 9,3 | 2,76 | 2,64 | 0,12 | 527 | 4,13×10 ⁵ |
| | CBP | 23 ±0,7 | 10,0 ±0,2 | 2,5 | 2,67 | 2,53 | 0,14 | 551 | 2,05×10 ⁵ |
| 3-PTZ | Zeonex | 25 ±0,7 | 43,0 ±0,03 | 3,2 | 2,78 | 2,73 | 0,05 | 545 | 7,44×10 ⁴ |
| | CBP | 26 ±1,1 | 4,2 ±0,2 | 1,2 | 2,61 | 2,58 | 0,03 | 550 | 2,86×10 ⁵ |
| 1-PXZ | Zeonex | 50 ±1,7 | 22,5 ±1,4 | 3,0 | 2,83 | 2,68 | 0,15 | 496 | 1,33×10 ⁵ |
| | CBP | 37 ±0,8 | 5,6 ±0,8 | 0,5 | 2,66 | 2,51 | 0,15 | 543 | 8,75×10 ⁴ |
| 2-PXZ | Zeonex | 40 ±1,9 | 60,7 ±1,6 | 3,3 | 2,72 | 2,55 | 0,18 | 522 | 5,44×10 ⁴ |
| | CBP | 22 ±0,8 | 24,8 ±0,5 | 0,5 | 2,71 | 2,47 | 0,24 | 530 | 2,18×10 ⁴ |
| 3-PXZ | Zeonex | 21 ±0,1 | 93,5 ±1,9 | 8,0 | 2,86 | 2,74 | 0,12 | 527 | 8,56×10 ⁴ |
| | CBP | 27 ±0,5 | 6,6 ±1,1 | 0,4 | 2,76 | 2,54 | 0,22 | 520 | 5,91×10 ⁴ |
| 1-DPA | Zeonex | 24 ±1,3 | (98,5±9,2) x10 ^{6#} | - | 3,08 | 2,81 | 0,27 | 456 | - |
| | CBP | 14 ±0,2 | - | - | 2,98 | 2,54 | 0,44 | 476 | - |
| 2-DPA | Zeonex | 17 ±1,0 | (110,3±0,1) x10 ^{6#} | - | 3,13 | 2,73 | 0,40 | 459 | - |
| | CBP | 17 ±0,5 | - | - | 2,91 | 2,75 | 0,16 | 487 | - |
| 3-DPA | Zeonex | 12 ±0,2 | (49,2±0,6) x10 ^{6#} | - | 3,25 | 2,94 | 0,31 | 444 | - |
| | CBP | 14 ±0,9 | - | - | 3,04 | 2,66 | 0,38 | 476 | - |

- Czas życia fluorescencji natychmiastowej w filmie CBP/Zeonex (próżnia);
- Czas życia opóźnionej fluorescencji w filmie CBP/Zeonex (próżnia);
- Stosunek intensywności opóźnionej fluorescencji (DF) do fluorescencji natychmiastowej (PF) w każdej matrycy, obliczony na podstawie całki odpowiednich krzywych zaniku;
- k_{RISC} zostało obliczone przy użyciu zależności między DF/PF: $\tau_{DF}: k_{RISC} = \frac{1}{\tau_{DF}} \left(\frac{DF}{PF} \right)$
- Energia stanu singletowego i trypletowego w każdej matrycy. Błąd ± 0.03 eV;
- Przerwa energetyczna między stanem singletowym a trypletowym w każdej matrycy. Błąd ± 0.05 eV.

Fosforescencja w temperaturze pokojowej.

4.4. Acenaftopirydopirazyny

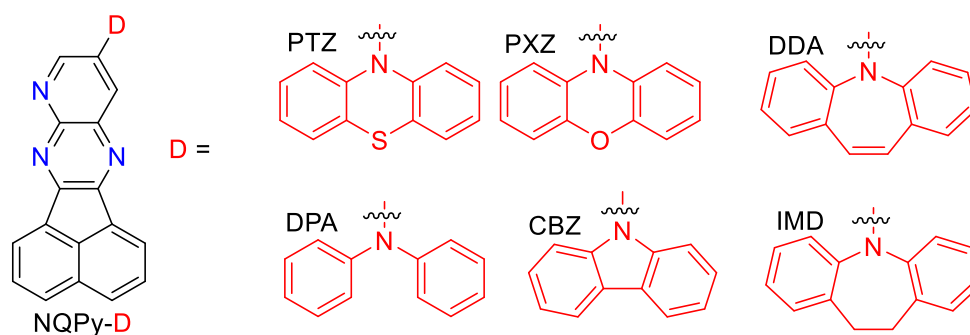
Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały opublikowane jako:

W. P. Silva, N. O. Decarli, L. Espíndola, K. Erfurt, A. Blacha-Grzechnik, P. Pander, M. Lapkowski i P. Data

„Multifunctional Properties of D-A Luminophores Based on Acenaphthopyrido[2,3-b]pyrazine Core: Photophysics, Photochemistry, and Efficient Solution-Processed OLEDs.”

J Mater Chem C. **2023**, 1, 3777. doi:10.1039/D3TC02860G

Te molekuly zostały zsyntetyzowane przez Dr. Leandro Espíndola i pana Welissona de Pontes Silva. Pochodne acenaftopirydo[2,3-b]pirazyny (**NQPy**) były wcześniej badane, jednak nie tak dogłębnie, jak przedstawiono to w tej rozprawie.³⁴ Nowe molekuly typu D-A oparte na akceptorowym jądrze **NQPy** zostały wytworzone z myślą o uzupełnieniu poprzednich prac, skupiając się na analizie relacji struktura-właściwość wynikających z użycia różnych donorów. Donorami były: fenotiazyna (**PTZ**), fenoksazyna (**PXZ**), dimetyloakrydyna (**DMAC**), difenyloakrydyna (**DPAC**), difenyloamina (**DPA**), karbazol (**CBZ**), dihydrodibenzoazepina (**DDA**) oraz dibenzoazepina (**IMD**). Struktury molekuł D-A przedstawiono na **Rysunek 5**. Ze względu na długożyciowe stany potrójne te związki były dobrymi kandydatami do roli fotouczulaczy w generowaniu tlenu singletowego. Ponadto niektóre z tych związków wykazywały AIE lub AIEE.



Rysunek 5. Pochodne acenaftopirydo[2,3-b]pirazyny zostały zsyntetyzowane przez pana Welissona de Pontes Silva przy współpracy z dr. Leandro Espíndola.

Pochodne **NQPy** wykazywały różnorodne właściwości, takie jak TADF, TTA, RTP, AIE oraz AIEE, w zależności od donora. Związki **NQPy-PTZ** i **NQPy-PXZ** wykazywały udział konformerów aksjalnych i ekwatorialnych w emisję TADF w obu macierzach. Związki z **DDA**, **IMD**, **CBZ** i **DPA** wykazywały udział TTA w zależności od macierzy oraz właściwości RTP. **NQPy-DPA** wykazuje mieszaną emisję TADF i RTP w Zeonex. **NQPy-DMAC** i **NQPy-DPAC** były jednymi z tych, które wykazywały najwyższe EQE OLED w tej serii, uzyskując imponujące wyniki 15,9% i 8,7%. Emisja OLEDów mieściła się w zakresie spektralnym od 484 nm do 605 nm. Te związki wykazały lepsze wyniki w porównaniu z wcześniej opublikowanymi emiterami z tym samym rdzeniem. Ta praca przyczyniła się do wykazania wszechstronności rdzenia **NQPy** i zapewniła obiecujące perspektywy dla tych związków. Wyniki tej pracy zostały zebrane w Tabeli 4 (podstawowe właściwości fotofizyczne),

Tabela 5 (charakteryzacja OLEDów) i Tabela 6 (wyniki analizy czasowo-rozdzielczej).

Tabela 4. Podsumowanie podstawowych fotofizycznych charakterystyk badanych luminoforów.

| Związki | $\lambda_{\text{abs}}/\text{nm} [\epsilon/10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]^a$ | $\lambda_{\text{em}} [\text{nm}]$ DCM | $\lambda_{\text{em}} [\text{nm}]$ Toluene | PLQY [%] DCM/TOL |
|------------------|---|--|--|---------------------|
| NQPy-PTZ | 322 [30,1]; 418 [8,4]; 485sh [2,6] | 518 | 476; 656 | <1/<1 |
| NQPy-PXZ | 322 [63,9]; 472 [2,3]; 566sh [0,8] | - | 638 | -/1,7 |
| NQPy-DMAC | 322 [80,4]; 447 [3,9] | 657 | 580 | <1/19,1 |
| NQPy-DPAC | 322[14,2]; 440 [1,3] | 627 | 557 | 3,8/26,5 |
| NQPy-DDA | 307 [25,1]; 348 [16,2]; 426 [12,5] | 500; 624 | 473; 545 | 10,3/31,2 |
| NQPy-IMD | 304 [31,2]; 345 [21,2]; 417 [14,8] | 495 | 472 | 2,9/11,8 |
| NQPy-CBZ | 292[10,4]; 317 [19,0]; 419 [4,76] | 537 | 485 | 81,9/43,8 |
| NQPy-DPA | 312 [69,7]; 351 [24,6]; 444 [26,3] | 581 | 529 | 77,5/99,6 |

^aWidma absorpcji zarejestrowane w roztworach DCM.

Tabela 5. Charakterystyki urządzeń OLED 1-8.

| Urządzenie | Związek | EQE _{max} (%) | Luminancja (cd m ⁻²) | Napięcie włączenia (V) | Wydajność prądowa (cd A ⁻¹) | FWHM (nm) | λ _{em} (nm) |
|------------|---------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|---|--------------|-------------------------|
| 1 | NQPY-PTZ | 4,6 | 1461 | 5,0 | 5,8 | 105 | 596 |
| 2 | NQPY-PXZ | 3,5 | 822 | 4,0 | 2,8 | 125 | 605 |
| 3 | NQPY- DMAC | 15,3 | 3975 | 4,2 | 25,6 | 79 | 576 |
| 4 | NQPY- DPAC | 8,7 | 2573 | 4,2 | 14,9 | 83 | 569 |
| 5 | NQPY- DDA | 1,5 | 655 | 4,6 | 2,2 | 58 | 489 |
| 6 | NQPY-IMD | 0,7 | 656 | 4,0 | 1,2 | 55 | 484 |
| 7 | NQPY-CBZ | 2,3 | 971 | 4,4 | 3,3 | 71 | 492 |
| 8 | NQPY-DPA | 1,7 | 2652 | 4,3 | 3,5 | 87 | 552 |

Tabela 6. Parametry fotofizyczne uzyskane z analizy czasowo-rozdzielczej.

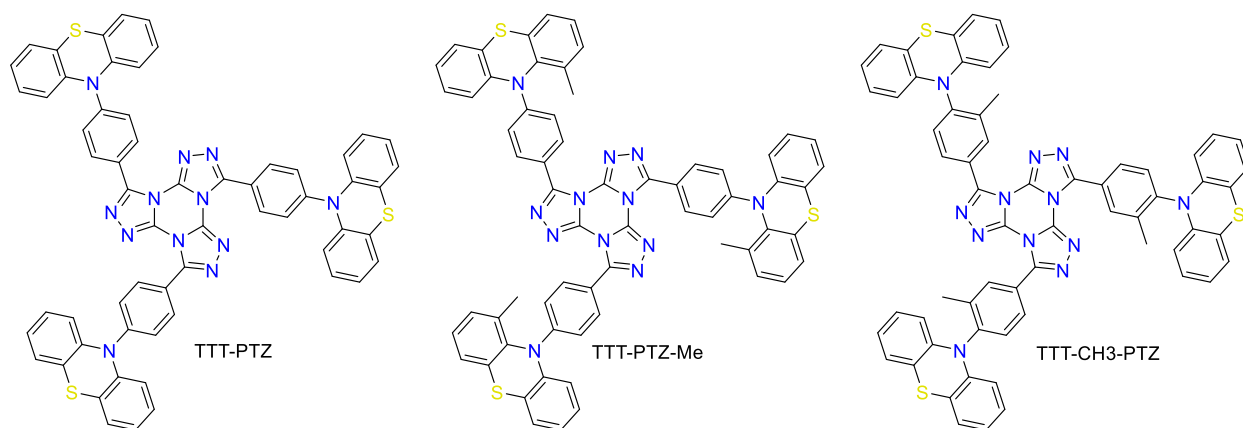
| Związek | Host | τ _{PF} (ns) ^a | τ _{DF} (μs) ^b | DF/PF ^c | k _{RISC} (s ⁻¹) ^d | S ₁ (eV) ^e | T ₁ (eV) ^e | ΔE _{ST} (eV) ^f |
|-----------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| NQPY-PTZ | Zeonex | 30±0 | 3±0,5 | 1,28 | 4,27×10 ⁵ | 2,61 | 2,55 | 0,06 |
| | CBP | 17±0 | 3±0,4 | 0,76 | 2,53×10 ⁵ | 2,51 | 2,41 | 0,10 |
| NQPY-PXZ | Zeonex | 33±1 | 14±1 | 0,81 | 5,79×10 ⁴ | 2,45 | 2,34 | 0,11 |
| | CBP | 14±1 | 8±0,6 | 0,43 | 5,38×10 ⁴ | 2,39 | 2,26 | 0,13 |
| NQPY-DMAC | Zeonex | 22±1 | 116±3 | 3,63 | 3,13×10 ⁴ | 2,82 | 2,57 | 0,25 |
| | CBP | 19±1 | 42±0,8 | 0,62 | 1,48×10 ⁴ | 2,67 | 2,49 | 0,18 |
| NQPY-DPAC | Zeonex | 10±0 | 200±4 | 3,53 | 1,77×10 ⁴ | 2,63 | 2,32 | 0,31 |
| | CBP | 18±0 | 78±9 | 1,95 | 2,50×10 ⁴ | 2,43 | 2,17 | 0,26 |
| NQPY-DPA | Zeonex | 8±0 | (74±5)×10 ³ | 1,39 | 1,88×10 ¹ | 2,79 | 2,30 | 0,49 |
| | CBP | 9±0 | (112±3)×10 ³ | 0,15 | 1,34×10 ⁰ | 2,56 | 2,17 | 0,39 |
| NQPY-CBZ | Zeonex | 3±0 | (109±5)×10 ³ # | - | - | 3,08 | 2,54 | 0,55 |
| | CBP | 13±0 | (58±6)×10 ³ | 0,46 | 7,93×10 ⁰ | 2,75 | 2,23 | 0,52 |
| NQPY-DDA | Zeonex | 10±0 | (116±1)×10 ³ # | - | - | 2,78 | 2,28 | 0,50 |
| | CBP | 19±1 | (59±0,1)×10 ³ # | - | - | 2,81 | 2,23 | 0,58 |
| NQPY-IMD | Zeonex | 7±1 | (90±6)×10 ³ # | - | - | 2,95 | 2,33 | 0,62 |
| | CBP | 5±0 | (4,4±0,2)×10 ³ # | - | - | 2,87 | 2,27 | 0,60 |

- a. Czas życia fluorescencji natychmiastowej w filmie CBP/Zeonex (proźnia);
b. Czas życia opóźnionej fluorescencji w filmie CBP/Zeonex (proźnia);
c. Stosunek intensywności opóźnionej fluorescencji (DF) do fluorescencji natychmiastowej (PF) w każdej matrycy, obliczony na podstawie całki odpowiednich krzywych zaniku;
d. k_{RISC} zostało obliczone przy użyciu zależności między DF/PF: $\tau_{DF}: k_{RISC} = \frac{1}{\tau_{DF}} \left(\frac{DF}{PF} \right)$
e. Energia stanu singletowego i trypletowego w każdej matrycy. Błąd ± 0.03 eV;
f. Przerwa energetyczna między stanem singletowym a trypletowym w każdej matrycy. Błąd ± 0.05 eV.
Fosforescencja w temperaturze pokojowej.

4.5. Związki tris([1,2,4]triazolo)[1,3,5]triazyny (TTT)

Ten rozdział przedstawia rezultaty, które są podstawą dla wersji roboczej artykułu przygotowywanej do wysłania do Journal of Materials Chemistry C. Tytuł manuskryptu to „Multifunctional tris(triazolo)triazine-based emitters with two-TADF, RTP, AIE and AIDF properties”.

Pochodne TTT, przedstawione na **Rysunek 6**, zostały zaprojektowane i zsyntetyzowane przez Dr. Marli Ferreira. Pojawiły się w nich zmiany strukturalne, a konkretniej, dodano grupy metylowe w łącznikach fenylowych łączących jednostki D i A oraz w donorze. Obecność lub brak grup metylowych umożliwia kontrolę nad zawadą steryczną, faworyzując jednocześnie właściwości TADF lub RTP. Te pochodne wykazały także agregację, przy czym efekt AIEE był stosunkowo wyraźny.



Rysunek 6. Pochodne **TTT**, zsyntetyzowane przez Dr. Marli Ferreira.

W tej pracy przedstawiono badania wielofunkcyjnych emiterów wykazujących efekt AIEE, TADF, AIDF i RTP. Wprowadzenie grup metylowych do donorów lub do łączników fenylowych emiterów miało znaczący wpływ na ich właściwości TADF, RTP i AIE. Jest to przykład precyzyjnego dostrajania właściwości luminescencyjnych poprzez przełączanie się między RTP a TADF. Ponadto, zauważono konformery **PTZ** we wszystkich związkach, a grupa metylowa dodana do **TTT-PTZ-Me** i do **TTT-CH3-PTZ** ograniczyła tworzenie konformerów w zależności od macierzy. Ponadto, **TTT-PTZ** jest pierwszym znanym przykładem emitera opartego na **TTT**, łączącego w jednym związku właściwości TADF, AIEE i AIDF. Te związki docelowe zostały zastosowane w OLED-ach przetwarzanych z roztworu, co zaowocowało wartościami EQE na poziomie 12,4%, 1,7%

oraz 7,4% odpowiednio dla związków **TTT-PTZ**, **TTT-PTZ-Me**, **TTT-CH3-PTZ** domieszkowanych w CBP oraz 3,0% dla nie domieszkowanego **TTT-PTZ** (czysty film związku). Niniejsze badania otwierają nowe perspektywy dla projektowania wysokowydajnych organicznych emiterów wielofunkcyjnych wykazujących TADF. Wyniki tej pracy zostały zebrane w Tabeli 7 (podstawowe właściwości fotofizyczne), Tabeli 8 (wyniki analizy czasowo-rozdzielczej) i Tabeli 9 (charakteryzacja OLED).

Tabela 7. Podsumowanie charakterystyk fotofizycznych zbadanych luminoforów TTT.

| Związek | λ_{abs} [nm] ^a | λ_{em} [nm] MCH | λ_{em} [nm] TOL | λ_{em} [nm] THF | λ_{em} [nm] DCM |
|--------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| TTT-PTZ | 246, 330 | 518, 551 | 541 | 394, 576 | 424, 599 |
| TTT-PTZ-Me | 244, 326 | 392, 497 | 392, 520 | 395, 520 | 414, 583 |
| TTT-CH3-PTZ | 245, 316 | 507 | 528 | 541 | 427, 563 |

^aWidma absorpcji zarejestrowane w roztworach DCM.

Tabela 8. Parametry fotofizyczne uzyskane z analizy czasowo-rozdzielczej związków **TTT-PTZ**, **TTT-PTZ-Me** i **TTT-CH3-PTZ**.

| | λ_{em} [nm] | Film | PLQY _{air} [%] | τ_{PF} [ns] ^a | τ_{DF} [μs] ^b | DF/PF lub RTP/PF ^c | S ₁ [eV] ^d | T ₁ [eV] ^d | ΔE_{ST} [eV] ^e | k _{RISC} [s ⁻¹] ^f |
|--------------------|----------------------------|--------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|---|
| TTT-PTZ | 510 | Zeonex | 27.1 | 8.3 ± 0.5 | 1.4±0.1 | 9.33 | 3.03 | 2.83 | 0.20 | 6×10 ⁶ |
| | 538 | CBP | 5.3 | 6.0 ± 0.5 | 7.1±0.2 | 4.11 | 2.80 | 2.57 | 0.23 | 6×10 ⁵ |
| | 528 | Neat | 8.9 | - | - | - | - | - | - | - |
| TTT-PTZ-Me | 493 | Zeonex | 8.9 | 4.7 ± 0.2 | (1.1±0.1)×10 ^{5#} | 5.19 | 3.32 | 2.76 | 0.57 | - |
| | 476 | CBP | 14.9 | 4.4 ± 0.2 | 4.8±0.5 | 0.11 | 3.36 | 2.80 | 0.56 | 2×10 ⁴ |
| | 478 | Neat | 5.9 | - | - | - | - | - | - | - |
| TTT-CH3-PTZ | 517 | Zeonex | 1.7 | 7.7 ± 0.3 | 2.6±0.4 | 4.71 | 2.98 | 2.63 | 0.36 | 2×10 ⁶ |
| | 514 | CBP | 1.9 | 5.2 ± 0.3 | 40±1 | 1.41 | 2.90 | 2.58 | 0.32 | 4×10 ⁴ |
| | 504 | Neat | 1.0 | - | - | - | - | - | - | - |

- Czas życia fluorescencji natychmiastowej w filmie CBP/Zeonex (próżnia);
- Czas życia opóźnionej fluorescencji w filmie CBP/Zeonex (próżnia);
- Stosunek intensywności opóźnionej fluorescencji (DF) do fluorescencji natychmiastowej (PF) w każdej matrycy, obliczony na podstawie całki odpowiednich krzywych zaniku;
- k_{RISC} zostało obliczone przy użyciu zależności między DF/PF: $\tau_{\text{DF}}: k_{\text{RISC}} = \frac{1}{\tau_{\text{DF}}} \left(\frac{\text{DF}}{\text{PF}} \right)$
- Energia stanu singletowego i trypletowego w każdej matrycy. Błąd ± 0.03 eV;
- Przerwa energetyczna między stanem singletowym a trypletowym w każdej matrycy. Błąd ± 0.05 eV.

Fosforescencja w temperaturze pokojowej.

Tabela 9. Charakterystyka urządzeń OLED 1-4.

| Urządzenie | Związek | Host | EQE _{max} (%) | Luminancja (cd m ⁻²) | Napięcie włączenia (V) | Wydajność prądowa (cd A ⁻¹) | FWHM (nm) | λ _{emis} (nm) |
|------------|-------------|------|------------------------|----------------------------------|------------------------|---|-----------|------------------------|
| 1 | TTT-PTZ | CBP | 12.4 | 3350 | 4.2 | 24.5 | 112 | 564 |
| 2 | TTT-PTZ-Me | CBP | 1.7 | 479 | 3.0 | 6.4 | 116 | 406 |
| 3 | TTT-CH3-PTZ | CBP | 7.4 | 711 | 3.9 | 8.4 | 131 | 556 |
| 4 | TTT-PTZ | - | 3.0 | 1549 | 2.5 | 5.5 | 100 | 568 |

4.6. Dibenzofenazyny (JAP)

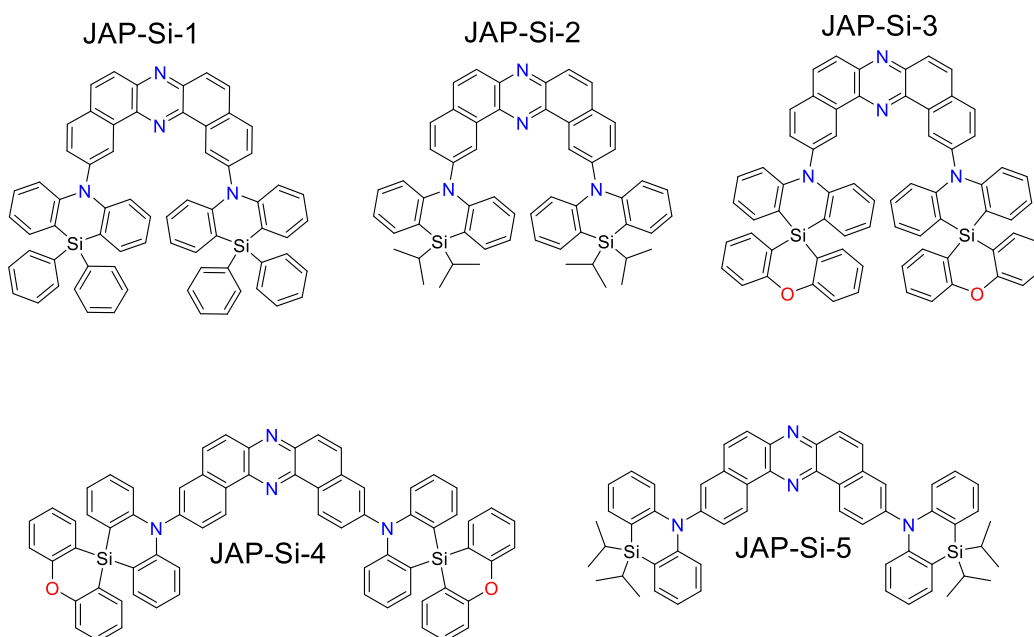
Wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały opublikowane jako:

T. Hosono, **N. O. Decarli**, P. Z. Crocomo, T. Goya, L. E. de Sousa, N. Tohnai, S. Minakata, P. de Silva, P. Data and Y. Takeda.

„The regioisomeric effect on the excited-state fate leading to room-temperature phosphorescence or thermally activated delayed fluorescence in a dibenzo[a,j]phenazine-cored donor-acceptor-donor system.”

J. Mater. Chem. C, **2022**,10, 4905-4913 doi:10.1039/d1tc05730h

Grupa profesora Youhei Takeda z Uniwersytetu w Osace w Japonii zsyntezowała różne pochodne dibenzo[a,j]fenazyny (JAP), zmieniając typ i pozycję donorów w rdzeniu akceptorowym, tworząc regioizomery 2,12 i 3,11. Dibenzo[a,j]fenazyny zostały opisane w literaturze jako wszechstronny rdzeń opracowany przez profesora Takedę i jego grupę. Molekuły te są przedstawione na **Rysunek 7**. Związki zostały zanalizowane poprzez porównanie regioizomerów i różnych donorów.



Rysunek 7. Pochodne dibenzo[a,j]fenazyny zsyntezowane przez grupę badawczą profesora Takeda.

Wpływ zróżnicowanego podstawienia rdzenia akceptorowego został z powodzeniem zbadany w tym rozdziale pracy doktorskiej. Przeanalizowano dwie możliwości podstawienia dibenzo[a,j]fenazyny różnymi donorami: 2,12 oraz 3,11. Obydwie opcje podstawienia akceptora umożliwiły opracowanie związków o różnej zawadzie sterycznej, większej dla substytucji 2,12 niż dla substytucji 3,11. To wpływa bezpośrednio na właściwości fotofizyczne tych materiałów. Materiały te wykazują właściwości TADF, TADF+RTP lub RTP, w zależności od donora, sposobu podstawienia i matrycy. Ostatecznie wytworzono OLEDy, osiągając nawet 12,6% EQE dla związku **JAP-Si-2**. Wyniki tej pracy zostały zebrane w Tabeli 10 (podstawowe właściwości fotofizyczne) i Tabeli 11 (wyniki analizy czasowo-rozdzielczej). OLEDy w tej pracy zostały wykonane i scharakteryzowane przez innych badaczy.

Tabela 10. Podstawowe charakterystyki fotofizyczne związków **JAP-Si-X** w różnych rozpuszczalnikach.

| Compound | Emission (nm) | | | red shift (cm ⁻¹) | | PLQY (%) _{air} | | |
|-----------------|---------------|-----|-----|-------------------------------|-----------|-------------------------|------|------|
| | DCM | THF | TOL | TOL → DCM | THF → DCM | DCM | THF | TOL |
| JAP-Si-1 | 593 | 571 | 548 | 1385 | 650 | 6,9 | 12,4 | 23,3 |
| JAP-Si-2 | 605 | 577 | 548 | 1719 | 802 | 3,4 | 6,2 | 7,4 |
| JAP-Si-3 | 587 | 566 | 541 | 1449 | 632 | 3,4 | 6,4 | 18,8 |
| JAP-Si-4 | 592 | 568 | 505 | 2910 | 714 | 4,8 | 7,4 | 16,6 |
| JAP-Si-5 | 625 | 578 | 518 | 3305 | 1301 | 5,9 | 12,4 | 10,7 |

Tabela 11. Charakterystyki fotofizyczne otrzymane z analizy czasowo-rozdzielczej.

| Compound | Host | τ_{PF} (ns) ^a | τ_{DF} (μ s) ^b | τ_{PH} (μ s) ^b | DF/PF ^c | S ₁ (eV) ^d | T ₁ (eV) ^d | ΔE_{ST} (eV) ^e |
|----------|--------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| JAP-Si-1 | Zeonex | 14,4±0,5 | 29,1±1,0 | - | 0,75 | 2,55 | 2,28 | 0,16 |
| | CBP | 13,7±0,6 | 2,0±0,2 | - | 0,54 | 2,70 | 2,37 | 0,33 |
| JAP-Si-2 | Zeonex | 13,2±0,6 | 4,0±0,4 | - | 1,21 | 2,65 | 2,44 | 0,20 |
| | CBP | 12,3±0,6 | 8,6±0,9 | - | 1,7 | 2,46 | 2,32 | 0,13 |
| JAP-Si-3 | Zeonex | 10,2±0,6 | 33,5±5,9 | 12138,6± 391,2 | 1,27 | 2,47 | 2,38 | 0,09 |
| | CBP | 8,3±0,2 | 2,9±0,3 | 1914,3± 59,7 | 1,55 | 2,53 | 2,41 | 0,12 |
| JAP-Si-4 | Zeonex | 6,5±0,2 | 26,4±1,7 | 227107,8± 2322,1 | 1,11 | 2,81 | 2,38 | 0,43 |
| | CBP | 5,8±0,2 | 6,0±0,6 | - | 0,87 | 2,74 | 2,42 | 0,31 |
| JAP-Si-5 | Zeonex | 6,9±0,3 | 7,8±0,3 | - | 2,31 | 2,84 | 2,44 | 0,40 |
| | CBP | 6,8±0,2 | 1,5±0,1 | - | 3,80 | 2,61 | 2,36 | 0,25 |

- Czas życia fluorescencji natychmiastowej w filmie CBP/Zeonex (prożnia);
- Czas życia opóźnionej fluorescencji w filmie CBP/Zeonex (prożnia);
- Stosunek intensywności opóźnionej fluorescencji (DF) do fluorescencji natychmiastowej (PF) w każdej matrycy, obliczony na podstawie całki odpowiednich krzywych zaniku;
- Energia stanu singletowego i trypletowego w każdej matrycy. Błąd ± 0.03 eV;
- Przerwa energetyczna między stanem singletowym a trypletowym w każdej matrycy. Błąd ± 0.05 eV.

Fosforescencja w temperaturze pokojowej.

5. Wnioski

W trakcie tej pracy doktorskiej głównym celem było ustalenie związku między cechami strukturalnymi luminoforów a wykazywanymi przez nie właściwościami. Starano się pokazać, jak nawet niewielkie modyfikacje mogą prowadzić do zupełnie nowych właściwości. W zamyśle zaprojektowano, przeanalizowano i zbadano w urządzeniach OLED 25 cząsteczek o zróżnicowanych strukturach donor-akceptor. Związki te obejmowały pojedyncze związki D-A, związki D-A-D oraz związki D₃-A. W ramach tej pracy doktorskiej zbadano liczne zależności, takie jak porównania pomiędzy donorami w ramach tego samego akceptora, tego samego donora i różnych akceptorów, donorów w ramach tych samych akceptorów, ale w różnych pozycjach, oraz wpływ niewielkich modyfikacji grup. Podsumowując, spośród 25 zbadanych związków, 18 wykazywało właściwości TADF, 10 wykazywało wkład konformerów w emisję PF i/lub DF, 4 wykazywały właściwości TTA, a 11 wykazywało RTP. Ponadto 10 związków wykazywało AIE lub AIEE, podczas gdy 6 było zdolnych do generowania tlenu singletowego (SO). Warto zauważyć, że nie wszystkie związki były testowane pod kątem wszystkich tych właściwości.

Tabeli 12. Właściwości wszystkich pochodnych przedstawionych w tej pracy doktorskiej.

| Cząsteczka | TADF | TTA | RTP | Konformery | AIE lub AIEE | SO |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|----|
| PyBTA-1-DPA | - | | X [#] | - | ? | ? |
| PyBTA-2-DPA | - | | X [#] | - | ? | ? |
| PyBTA-3-DPA | - | | X [#] | - | ? | ? |
| PyBTA-1-PXZ | X | | - | - | ? | ? |
| PyBTA-2-PXZ | X | | - | X | ? | ? |
| PyBTA-3-PXZ | X | | - | X | ? | ? |
| PyBTA-1-PTZ | X | | - | X | ? | ? |
| PyBTA-2-PTZ | X | | - | X | ? | ? |
| PyBTA-3-PTZ | X | | - | X | ? | ? |
| NQPY-PTZ | X | | - | X | X | - |
| NQPY-PXZ | X | | - | X [#] | X | - |
| NQPY-DMAC | X | | - | - | X | X |
| NQPY-DPAC | X | | - | - | X | X |
| NQPY-DDA | - | X [#] | X | X | X | X |
| NQPY-IMD | - | X [#] | X | X | X | X |
| NQPY-CBZ | - | X [#] | X | - | X | X |
| NQPY-DPA | X [#] | X [#] | X | - | X | X |
| TTT-PTZ | X | | - | X | X | ? |
| TTT-PTZ-Me | X [#] | | X [#] | X | - | ? |
| TTT-CH3-PTZ | X | | - | X | X | ? |
| JAP-Si-1 | X | | - | - | ? | ? |
| JAP-Si-2 | X | | - | - | ? | ? |
| JAP-Si-3 | - | | X | - | ? | ? |
| JAP-Si-4 | X | | X [#] | - | ? | ? |
| JAP-Si-5 | X | | X [#] | - | ? | ? |

w zależności od matrycy/rozpuszczalnika właściwość ta może się zmieniać.

Po chemicznej modyfikacji emiterów **PyBTA** uzyskano związki o różnych właściwościach. Subtelne zmiany w położeniu grupy metylowej wpłynęły na właściwości TADF, umożliwiając precyzyjne dostosowanie ich parametrów. Dodatkowo, zauważono zróżnicowanie emisji spowodowane różnymi konformacjami donorów **PTZ** i **PXZ**. Obiecujące wyniki osiągnięto dla związków zawierających te donory, zwłaszcza dla **PyBTA-2-PTZ** i **PyBTA-1-PXZ**, które wykazały EQE wynoszące odpowiednio 15,9% i 14,9% w urządzeniach OLED.

W przypadku pochodnych **NQPy** zaobserwowano różnorodne cechy, takie jak TADF, TTA, RTP, AIE i AIEE, zależnie od rodzaju donorów. Związki **NQPy-PTZ** i **NQPy-PXZ** wykazywały obecność konformerów w emisji DF w obu matrycach. Donory, takie jak **DDA**, **IMD**, **CBZ** i **DPA** w rdzeniu **NQPy** prowadziły do TTA oraz właściwości RTP. Warto zauważyć, że **NQPy-DPA** wykazywało mieszaninę emisji TADF i RTP w matrycy Zeonex. **NQPy-DMAC** i **NQPy-DPAC** osiągnęły najwyższe EQE w tej serii, sięgając odpowiednio 15,9% i 8,7%.

Akceptor **TTT** został wprowadzony w celu zbadania wpływu grup metylowych wprowadzonych w dwóch różnych częściach molekuly i ich wpływu na luminescencję oraz strojenie właściwości TADF, RTP i AIE. Badania wykazały zdolność do przełączania się między właściwościami RTP i TADF poprzez wybór odpowiednich matryc i tym samym kontrolowanie ΔE_{ST} . Konformery były obserwowane w związku z obecnością donora **PTZ** we wszystkich związkach, przy czym grupa metylowa wpływała na tworzenie się tych konformerów. Warto zauważyć, że **TTT-PTZ** jest pierwszym przykładem emitera opartego na **TTT** z emisją TADF, AIEE i AIDF w jednym związku. Te emitery zostały użyte w diodach elektroluminescencyjnych, osiągając EQE do 12,4%.

W końcowym rozdziale z powodzeniem zbadano efekt regioizomeryczny poprzez zmiany pozycji donora w związkach **JAP-Si-X**. Różne donory zostały zbadane w pozycjach 2,12 i 3,11 akceptora, ujawniając, jak podstawienie donorem wpływa na właściwości fotoluminescencyjne poprzez zróżnicowanie zawady sterycznej. Pozycja 2,12 wykazuje większy efekt zawady sterycznej i większe kąty skrętu między donorami a rdzeniem w porównaniu do pozycji 3,11, co ma bezpośredni wpływ na właściwości fotofizyczne tych materiałów. Związki wykazywały właściwości TADF, TADF+RTP lub RTP w zależności od donora, izomeru i matrycy. Wytworzono diody elektroluminescencyjne, osiągając EQE do 12,6% dla **JAP-Si-2**.

Podczas porównywania rezultatów stwierdzono kilka podobieństw. Na przykład związki zawierające **PTZ** i **PXZ** wykazywały wkład różnych konformerów, konkretnie konformerów aksjalnych i ekwatorialnych w ich emisjach PF i DF. Jednak w przypadku związków **PyBTA-x-PTZ**, **PyBTA-x-PXZ**, **NQPy-PXZ** i **NQPy-PTZ**, z pojedynczym donorem, występowały dwa możliwe konformery. W przeciwieństwie do tego pochodne **TTT** przedstawiały bardziej złożoną strukturę z 3 donorami i liczba możliwych konformerów była większa, co skutkowało złożonymi procesami zaniku luminescencji. Wpływ polarności matrycy w niektórych przypadkach, takich jak izomery w pochodnych **PyBTA-x-PTZ** i **PyBTA-x-PXZ**, oraz obecność grup metylowych w pochodnych **TTT**, odegrały kluczową rolę w kontrolowaniu rozkładu konformerów. To efektywnie dało kontrolę co do preferencyjnego tworzenia konkretnego konformera.

6. References

- 1 X. Song, J. Liu, T. Zhang and L. Chen, *Sci. China Chem.*, 2020, **63**, 1391–1401.
- 2 A. D. Scaccabarozzi, A. Basu, F. Aniés, J. Liu, O. Zapata-Arteaga, R. Warren, Y. Firdaus, M. I. Nugraha, Y. Lin, M. Campoy-Quiles, N. Koch, C. Müller, L. Tsetseris, M. Heeney and T. D. Anthopoulos, *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 4420–4492.
- 3 H. Bronstein, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder and I. McCulloch, *Nat. Rev. Chem.*, 2020, **4**, 66–77.
- 4 C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913–915.
- 5 E. L. Hsiang, Z. Yang, Q. Yang, Y. F. Lan and S. T. Wu, *J. Soc. Inf. Disp.*, 2021, **29**, 446–465.
- 6 F. B. Dias, T. J. Penfold and A. P. Monkman, *Methods Appl. Fluoresc.*, 2017, **5**, 012001.
- 7 C. W. Tang, S. A. Vanslyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**, 3610–3616.
- 8 P. Data and Y. Takeda, *Chem. - An Asian J.*, 2019, **14**, 1613–1636.
- 9 C. Chen, R. Huang, A. S. Batsanov, P. Pander, Y.-T. Hsu, Z. Chi, F. B. Dias and M. R. Bryce, *Angew. Chemie*, 2018, **130**, 16645–16649.
- 10 K. Premasiri and X. P. A. Gao, *J. Phys. Condens. Matter*, 2019, **31**, 193001.
- 11 K. Klimes, Z. Zhu and J. Li, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**, 1903068.
- 12 K. H. Kim, C. K. Moon, J. H. Lee, S. Y. Kim and J. J. Kim, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 3844–3847.
- 13 H. Nakanotani, Y. Tsuchiya and C. Adachi, *Chem. Lett.*, 2021, **50**, 938–948.
- 14 A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 2–5.
- 15 C. L. Yi, C. Y. Lin, Y. Tang, C. Y. Wang, C. W. Huang, X. Gong, S. Gong, C. C. Wu and K. T. Wong, *Adv. Opt. Mater.*, , DOI:10.1002/adom.202101791.
- 16 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature*, 2012, **492**, 234–238.

- 17 S. Schott, E. R. McNellis, C. B. Nielsen, H. Y. Chen, S. Watanabe, H. Tanaka, I. McCulloch, K. Takimiya, J. Sinova and H. Sirringhaus, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1–10.
- 18 X. Zhang, D. Wang, Y. Lei, M. Liu, Z. Cai, H. Wu, G. Shen, X. Huang and Y. Dong, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 1179–1182.
- 19 Q. Jia, X. Yan, B. Wang, J. Li, W. Xu, Z. Shen, C. Bo, Y. Li and L. Chen, *Nat. Commun.*, 2023, **14**, 4164.
- 20 P. She, Y. Yu, Y. Qin, Y. Zhang, F. Li, Y. Ma, S. Liu, W. Huang and Q. Zhao, *Adv. Opt. Mater.*, 2020, **8**, 1901437.
- 21 W. Zhao, Z. He and B. Z. Tang, *Nat. Rev. Mater.*, 2020, **5**, 869–885.
- 22 H. Wu, Y. Z. Shi, K. Wang, J. Yu and X. H. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **25**, 2729–2741.
- 23 S. K. Pathak, G. Li, C. Zhou, Z. Wang and H. Liu, *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 6685–6694.
- 24 P. K. Samanta, D. Kim, V. Coropceanu and J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 4042–4051.
- 25 B. Li, Z. Li, Q. Xia, X. Song, D. Chen, F. Guo, S. Gao, Y. Wang and Y. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 16064–16069.
- 26 X. Tang, C. A. M. Senevirathne, T. Matsushima, A. S. D. Sandanayaka and C. Adachi, *Adv. Mater.*, 2023, **202211873**, 1–25.
- 27 Y. Z. Shi, H. Wu, K. Wang, J. Yu, X. M. Ou and X. H. Zhang, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 3625–3651.
- 28 W. Derkowski, D. Kumar, T. Gryber, J. Wagner, M. Morawiak, M. A. Kochman, A. Kubas, P. Data and M. Lindner, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 2815–2818.
- 29 B. T. Lim, S. Okajima, A. K. Chandra and E. C. Lim, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **79**, 22–27.
- 30 P. Jiang, J. Miao, X. Cao, H. Xia, K. Pan, T. Hua, X. Lv, Z. Huang, Y. Zou and C.

- Yang, *Adv. Mater.*, 2022, **34**, 1–7.
- 31 A. Sidat, F. J. Hernández, L. Stojanović, A. J. Misquitta and R. Crespo-Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 29437–29450.
- 32 J. Eng and T. J. Penfold, *Commun. Chem.*, 2021, **4**, 21–24.
- 33 X. K. Chen, D. Kim and J. L. Brédas, *Acc. Chem. Res.*, 2018, **51**, 2215–2224.
- 34 T. Goya, P. Zimmermann Crocomo, T. Hosono, S. Minakata, L. E. de Sousa, P. de Silva, P. Data and Y. Takeda, *Asian J. Org. Chem.*, 2022, **11**, 1–7.