



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA U
NOVOM SADU



Miodrag Jelić

**FOTOLUMINESCENCIJA I RAMANOVA
SPEKTROSKOPIJA SPECIFIČNIH KOMPLEKSNIH
ORGANOMETALNIH JEDINJENJA NA BAZI CINKA,
KOBALTA I BAKRA POGODNIH ZA PRIMENU U
ORGANSKIM SVETLEĆIM DIODAMA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Novi Sad

2017



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ • ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
21000 НОВИ САД, Трг Доситеја Обрадовића 6

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска публикација
Тип записа, ТЗ:	текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Миодраг Јелић
Ментор, МН:	Др Ласло Нађ, редовни професор
Наслов рада, НР:	Фотолуминесценција и Раманова спектроскопија специфичних комплексних органометалних једињења на бази цинка, кобалта и бакра погодних за примену у органским светлећим диодама
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	српски
Земља публикавања, ЗП:	Република Србија
Уже географско подручје, УГП:	Аутономна Покрајина Војводина
Година, ГО:	2017
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Факултет техничких наука, Трг Доситеја Обрадовића 6, Нови Сад
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	6/105/75/4/32/23
Научна област, НО:	Електротехничко и рачунарско инжењерство
Научна дисциплина, НД:	Оптоелектроника
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Органометално комплексно једињење, фотолуминесценција, Раманова спектроскопија, карактеризација материјала, органска светлећа диода, инјекција електрона
УДК	
Чува се, ЧУ:	Библиотека Факултета техничких наука
Важна напомена, ВН:	
Извод, ИЗ:	У оквиру докторске дисертације представљене су електронска и фононска структура одабраних органометалних материјала који у свом саставу имају метале цинк, кобалт или бакар и органско једињење пиридоксаламиногванидин (ПЛАГ). Представљене су реализација и карактеристике органске светлеће диоде засноване на најбољем од испитиваних материјала. Урађена је детаљна анализа фотолуминесцентних спектра и њихово разлагање на просте компоненте користећи Лоренцов модел. Извршено је поређење са од раније познатим материјалом који показује висок степен луминесценције. С обзиром да истраживања везана за органске светлеће диоде узимају све већи замах и да ове диоде постају све присутније у индустријској серијској производњи, направљена је детаљна анализа ове технологије и механизма који се крију иза ње. Урађено је подробно истраживање како на нивоу електрона у датим супстанцама, тако и на нивоу слоја органске светлеће диоде. На крају је извршена анализа рада диоде са интегрисаним слојем са материјалом који у себи садржи цинк и ПЛАГ.
Датум прихватања теме, ДП:	



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ • ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
21000 НОВИ САД, Трг Доситеја Обрадовића 6

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Датум одбране, ДО:		
Чланови комисије, КО:	Председник:	Др Љиљана Живанов, редовни професор
	Члан:	Др Небојша Ромчевић, научни саветник
	Члан:	Др Миљко Сатарић, редовни професор
	Члан:	Др Љиљана Војиновић-Јешић, ванредни професор
	Члан, ментор:	Др Ласло Нађ, редовни професор
		Потпис ментора

Образац Q2.НА.06-05- Издање 1



UNIVERSITY OF NOVI SAD • FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES
21000 NOVI SAD, Trg Dositeja Obradovića 6

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	monographic publication
Type of record, TR :	textual printed material
Contents code, CC :	PhD thesis
Author, AU :	Miodrag Jelić
Mentor, MN :	Dr Laslo Nađ, full professor
Title, TI :	Photoluminescence and Raman spectroscopy of specific complex compounds based on zinc, cobalt and copper suitable for application in organic light emitting diodes
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian / English
Country of publication, CP :	Republic of Serbia
Locality of publication, LP :	Autonomous Province of Vojvodina
Publication year, PY :	2017
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, Novi Sad
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	6/105/75/4/32/23
Scientific field, SF :	Electrical and Computer Engineering
Scientific discipline, SD :	Optoelectronics
Subject/Key words, S/KW :	Organometallic complex compound, photoluminescence, Raman spectroscopy, material characterization, organic light emitting diode, electron injection
UC	
Holding data, HD :	Library of the Faculty of Technical Sciences
Note, N :	
Abstract, AB :	In this thesis electronic and phonon structure of specific organometallic materials which have zinc, cobalt, copper metals and organic compound pyridoxalaminoguanidin are presented. Implementation and characteristics of organic light emitting diode based on the best material among examined ones are also showed up. Detailed analysis of photoluminescence spectra was done and its decomposition to its elementar components using Lorentzian multipeak method. Comparison to well-known material that shows high level of luminescence was implemented. In accordance to the fact that research of organic light emitting diodes expands and that these diodes start to be more present in industrial serial production, detailed analysis of this technology and mechanisms behind it are made. Thorough research was done both on electron level in these substances and organic light emitting diode layer level. Finally, analysis of diode operation with integrated layer made of material which includes zinc and pyridoxalaminoguanidin compound is implemented.



UNIVERSITY OF NOVI SAD • FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES
21000 NOVI SAD, Trg Dositeja Obradovića 6

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accepted by the Scientific Board on, ASB :	
Defended on, DE :	
Defended Board, DB :	
President:	Dr Ljiljana Živanov, full professor
Member:	Dr Nebojša Romčević, scientific advisor
Member:	Dr Miljko Satarić, full professor
Member:	Dr Ljiljana Vojinović-Ješić, associate professor
Member Mentor:	Dr Laslo Nađ, full professor

Menthor's sign

Obrazac **Q2.HA.06-05**- Izdanje 1

Ova doktorska disertacija urađena je u laboratoriji za optoelektroniku Departmana za energetiku, elektroniku i telekomunikacije Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, u laboratorijama Centra za fiziku čvrstog stanja na Institutu za fiziku u Beogradu i laboratorijama Instituta za nanonauku i nanotehnologije Nacionalnog centra za naučna istraživanja Demokritos u Atini.

Posebnu zahvalnost dugujem svom mentoru prof. dr Laslu Nađu zbog toga što je uvek verovao u mene i onda kada sam imao preveliki entuzijazam i onda kada bi mi sve lađe potonule. Uvek me je držao u realnosti, ali u isto vreme bio i moja beskrajna inspiracija zbog svojih neverovatno širokih interesovanja i znanja.

Neizmersno sam zahvalan i prof. dr Nebojši Romčeviću koji je uvek imao neku neverovatno pozitivnu energiju i brzo i efikasno rešenje za svaku naizgled bezizlaznu situaciju. Hvala mu što je takođe bio jedna vrsta mog mentora i naučio me kako se pristupa naučnim istraživanjima. Nikada me nije zaboravio i uvek je bio tu za mene, jedna od retkih osoba koja mi je bila uvek dostupna i na čiji mejl nisam morao da čekam duže od jednog dana.

Takođe se iskreno zahvaljujem i prof. dr Konstantinosu Janakopulosu za koga mogu da kažem da mi je pomogao da shvatim kako funkcioniše nauka u razvijenim zemljama i koje su to stvari koje ću teško naučiti na domaćem terenu. Osim što je bio moj nezamenljivi saradnik u Atini, postao je i moj doživotni prijatelj i učitelj života. Zahvaljujem se u istom pasusu i prof. dr Nikosu Bukosu i hemijskom inženjeru Dimitri Georgiadu. Bez njihove nesebične pomoći ne bih znao ni kako da započnem istraživanja.

Najlepše se zahvaljujem dr Mirjani Radanović što je toliko istrajno verovala u mene i uporno sintetisala nova jedinjenja dok nismo dobili ona koja su dala odlične rezultate. Od nje i prof. dr Ljiljane Vojinović Ješić naučio sam sve detalje o kojima čovek mora da vodi računa kada piše ozbiljan naučni rad. Hvala i prof. dr Vukadinu Leovcu, jer bez njegovih organskih jedinjenja ne bi bilo ni naših organometalnih kompleksa.

Veliko hvala prof. dr Ljiljani Živanov što me je primetila i uporno verovala u mene i prof. dr Milošu Živanovu što je preuzeo rizik da stvori istraživača od mene. Samo on i ja znamo koliko je to bio dug i trnovit put. Hvala prof. dr Miljku Satariću što mi je u prvoj godini dao želju da uopšte nastavim da studiram elektrotehniku.

Hvala Nikoli Stojanoviću bez koga bi ova moja naučna odiseja bila samo nedostižan san. Bez njega bih bio verovatno neshvaćen i zauvek neprihvaćen u naučnim krugovima.

Hvala mojoj majci Gordani što me je naučila da cenim prave vrednosti i da nikada ne odustanem i što ona nije odustajala od mene i onda kada sam prolazio kroz najteže krize i bio svima teret. Hvala i mojoj sestri Milici koja nije nikad dopustila da previše smekšam i posustanem.

Hvala Svetlani Bosnić, Dragani Samardžić i Nikolini Penezić, devojkama bez čije podrške bih odavno odustao od svih ciljeva u životu u kritičnim trenucima. Njihova neizmerna emotivna podrška mi je držala krila raširenim. Samo oni koji me toliko dobro poznaju znaju koliko je bilo teško na ovom putu kojim se ređe ide.

Hvala svim mojim prijateljima i mojoj široj porodici koji su takođe imali veliki značaj u mom razvoju i koje ovde ne spominjem posebno, ne zato što ne zaslužuju, već zato što bi ova zahvalnica bila beskonačna.

Spisak publikacija

M21-Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. **Miodrag G. Jelić**, Nikos Boukos, Mirjana M. Lalović, Nebojša Ž. Romčević, Vukadin M. Leovac, Branka B. Hadžić, Sebastian S. Baloš, Ljiljana S. Jovanović, Miloš P. Slankamenac, Miloš B. Živanov, Ljiljana S. Vojinović-Ješić, *"Synthesis, Structure and Photoluminescence Properties of Copper(II) and Cobalt(III) Complexes with Pyridoxalaminoguanidine"*, Optical Materials, 2013, Vol. 35, pp. 2728-2735, ISSN 0925-3467
2. Mirjana M. Radanović, **Miodrag G. Jelić**, Nebojša Ž. Romčević, Nikos Boukos, Ljiljana S. Vojinović-Ješić, Vukadin M. Leovac, Branka B. Hadžić, Branimir M. Bajac, Laslo F. Nađ, Chrysoula Chandrinou, Sebastian S. Baloš, *"Synthesis, structure and photoluminescence of (PLAGH)₂[ZnCl₄] and comparative analysis of photoluminescence properties with tris(2,2'-bipyridine)-ruthenium(II)"*, Materials Research Bulletin, 2015, Vol. 70, pp. 951-957, ISSN 0025-5408

M22-Rad u istaknutom međunarodnom časopisu

1. Jovan S. Bajić, Dragan Z. Stupar, Ana V. Joža, Miloš P. Slankamenac, **Miodrag G. Jelić**, Miloš B. Živanov, *"A Simple Fiber Optic Inclination Sensor Based on The Refraction of Light"*, Physica Scripta, 2012, Vol. T149, pp. 1-4, ISSN 0031-8949

M23-Rad u međunarodnom časopisu

1. **Miodrag G. Jelić**, Miloš P. Slankamenac, Miloš B. Živanov, Dragan Z. Stupar, Jovan S. Bajić, *"Development Of a Fiber Optic Measurement System for Teaching an Advanced Course in Optoelectronic Components for Optical Communications"*, International Journal of Electrical Engineering Education, 2013, Vol. 50, No 1, pp. 34-45, ISSN 0020-7209
2. **Miodrag G. Jelić**, Dimitra G. Georgiadou, Mirjana M. Radanović, Nebojša Ž. Romčević, Konstantinos P. Giannakopoulos, Vukadin M. Leovac, Laslo F. Nađ, Ljiljana S. Vojinović-Ješić, *"Efficient electron injecting layer for PLEDs based on (PLAGH)₂[ZnCl₄]"*, Optical and Quantum Electronics, 2016, Vol. 48, No 5, Article 276, ISSN 0306-8919 (Print) 1572-817X (Online)

M33-Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. **Miodrag G. Jelić**, Nikos Boukos, Nebojša Ž. Romčević, Mirjana M. Lalović, Sebastian S. Baloš, Miloš P. Slankamenac, Miloš B. Živanov, *"Optical Properties of Copper(II) and Cobalt(III) Complexes"*, PSU-UNS International Conference on

- Engineering and Technology - ICET, 15-17. May 2013, Novi Sad, Serbia, Vol. 6, pp. 54, ISBN 978-86-7892-510-8
2. **Miodrag G. Jelić**, Dragan Z. Stupar, Bojan M. Dakić, Jovan S. Bajić, Miloš P. Slankamenac, Miloš B. Živanov, *"An Intensiometric Contactless Vibration Sensor with Bundle Optical Fiber for Real Time Vibration Monitoring"*, SISY - International Symposium on Intelligent Systems and Informatics, 20-22. Sept. 2012, Subotica, Serbia, Vol. 10, pp. 395-399, ISBN 978-1-4673-4748-8
 3. Dragan Z. Stupar, Jovan S. Bajić, Miloš P. Slankamenac, Lazo M. Manojlović, Ana V. Joža, **Miodrag G. Jelić**, Miloš B. Živanov, *"Experimental and Simulation Analysis of Fiber-Optic Refractive Index Sensor Based on Numerical Aperture"*, 20-22. Nov. 2012, Telecommunications Forum Telfor, Beograd, Serbia, pp. 939-942, ISBN 978-1-4673-2984-2
 4. Dragan Z. Stupar, Jovan S. Bajić, Miloš P. Slankamenac, Josif Tomić, Miloš B. Živanov, **Miodrag G. Jelić**, Lazo M. Manojlović, *"Optoelectronics System for Measuring Light-Wave Attenuation in Liquids"*, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences, 8-10 June 2011, Lozenec, Bulgaria, Vol. 2, pp. 164-168, ISBN 1313-7735
 5. J. Bajić, D. Stupar, M. Slankamenac, J. Tomić, M. Živanov, **M. Jelić**, R. Aleksić, *"Design and Operation of a Fiber Optic Sensor for Liquid Level Detection"*, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences, 8-10 June 2011, Lozenec, Bulgaria, Vol. 2, pp. 164-168, ISBN 1313-7735.
 6. P. Grozdanović, **M. Jelić**, N. Stojanović, M. Slankamenac, M. Živanov, *"Possibilities of Using A 1552 nm Laser for Dental Enamel Ablation"*, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences, 8-10 June 2011, Lozenec, Bulgaria, Vol. 2, pp. 164-168, ISBN 1313-7735
 7. D. Stupar, J. Bajić, M. P. Slankamenac, M. Živanov, **M. Jelić**, A. Joža, J. Tomić, *"Influence of Fiber Diameter on Fiber Optic Displacement Sensor"*, 16. International Symposium on Power Electronic Power Electronics – Ee 2011, Novi Sad, Serbia, 26.-28. October 2011. pp. 1-5, Paper No. T4-1.5, ISBN 978-86-7892-355-5
 8. J. Bajić, D. Stupar, M. P. Slankamenac, L. Manojlović, M. Živanov, **M. Jelić**, A. Joža, *"Displacement Measurement Using Fiber Optic Coupler"*, 16. International Symposium on Power Electronic Power Electronics – Ee 2011, Novi Sad, Serbia, 26.-28. October 2011. pp. 1-4, Paper No. T4-1.6, ISBN 978-86-7892-355-5
 9. M. P. Slankamenac, N. Čikarić, A. Joža, D. Stupar, J. Bajić, **M. Jelić**, M. Živanov, *"Modeling And Simulation of Electro-Optic Effect"*, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences, 8-10 June 2011, Lozenec, Bulgaria, Vol. 2, pp. 174-178, ISBN 1313-7735
 10. M. P. Slankamenac, M. Đorđević, A. Joža, D. Stupar, J. Bajić, **M. Jelić**, M. Živanov, *"Modeling And Simulation of In-Fiber Grating Optic Sensor Elements"*, Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences, 8-10 June 2011, Lozenec, Bulgaria, Vol. 2, pp. 179-183, ISBN 1313-7735
 11. Nikola Stojanović, **Miodrag Jelić**, Miloš Slankamenac, Miloš Živanov, *"The Impacts of Temperature On PMD And CD Dispersions During High Speed Optical Communications"*, International Conference On Development and Application Systems (DAS), 27-29. May 2010, Vol. 10, No. 5, pp. 161-164.

1. Ana Joža, Jovan Bajić, Dragan Stupar, Miloš Slankamenac, **Miodrag Jelić**, Miloš Živanov, *"Simple and Low-Cost Fiber-Optic Sensors For Detection of UV Radiation"*, Telfor Journal, 2012, Vol. 4, No. 2, pp. 133-137, ISSN 1821-3251
2. **Miodrag Jelić**, Miloš Slankamenac, Dragan Stupar, Jovan Bajić, Miloš Živanov, *"Primer korišćenja softverskog paketa za modelovanje i analizu DWDM sistema"*, Telekomunikacije, Ratel Beograd, Serbia, Vol. 8, No. 8, pp. 7-18, ISBN 1820-7782

M63-Saopštenje sa skupa od nacionalnog značaja štampano u celini

1. Dragan Stupar, Jovan Bajić, Miloš Slankamenac, **Miodrag Jelić**, Miloš Živanov, Josif Tomić, Vladimir Rajs, Lazo Manojlović, Vladimir Milosavljević, *"Nove tehnologije u zaštiti životne sredine korišćenjem fiber optičkih senzora"*, Druga regionalna konferencija zaštita životne sredine u energetici, rudarstvu i industriji, 2-3.3.2011. Zlatibor, Serbia, pp. 72-77, ISBN 978-86-913953-2-2
2. Miloš Slankamenac, Milan Vranić, Nikola Stojanović, Miloš Živanov, **Miodrag Jelić**, Jovan Bajić, Dragan Stupar, *"Simulacije efekta savijanja kod plastičnih optičkih vlakana"*, Infoteh 2011, B&H Federation, Republic Of Srpska, Jahorina, Vol. 10, No. B-II-10, pp. 173-176, ISBN 99938-624-2-8, March 2011.
3. Miloš Slankamenac, Miroslav Jugović, Nikola Stojanović, Miloš Živanov, **Miodrag Jelić**, *"Modelovanje i simulacija pasivne optičke mreže"*, Međunarodni naučno-stručni simpozijum Infoteh-Jahorina, BiH, 16-18. Mart 2011, Vol. 10, No. B-Ii-11, pp. 177-180, ISBN 99938-624-2-8
4. Ana V. Joža, Jovan S. Bajić, Dragan Z. Stupar, Miloš P. Slankamenac, **Miodrag Jelić** I Miloš B. Živanov, *"Korišćenje optičkih vlakana za detekciju UV zračenja"*, 19th Telecommunications Forum Telfor 2011 Serbia, Belgrade, November 22-24, 2011. pp. 940-943, ISBN 978-1-4577-1498-6.

M64-Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu

1. Nikola Stojanović, **Miodrag Jelić**, Miloš Slankamenac, Miloš Živanov, *"Uticaj temperature na PMD i CD disperziju pri velikim brzinama prenosa u optičkim komunikacijama"*, Fotonika 2010, Institute Of Physics, Belgrade, Serbia, 13-17. April 2009, Vol. 7, pp. 16.
2. **Miodrag Jelić**, Miloš Slankamenac, Nikola Stojanović, *"Ispitivanje karakteristika laserskih izvora pomoću optičkog spektralnog analizatora"*, Fotonika 2010, Institute Of Nuclear Physics, Vinča, Belgrade, Serbia, 16-20 May 2010, Vol. 6, pp. 26.

Sadržaj

Spisak publikacija	j
Spisak skraćenica	xv
Spisak važnih pojmova	xvii
Rezime	2
Abstract	3
1 Uvod	4
2 Stanje u oblasti istraživanja	6
2.1 Svetleća dioda	7
2.1.1 Princip rada LED sijalica	8
2.2 Elektroluminescentne lampe	9
2.3 Organska svetleća dioda	10
2.3.1 OLED displeji	11
2.3.2 Princip rada OLED naprave	12
2.3.3 Performanse nekih savremenih OLED naprava	14
3 Predmet, problem i cilj istraživanja	16
3.1 Predmet istraživanja	16
3.2 Problem istraživanja	17
3.3 Cilj istraživanja	17
4 Hipoteza, koncepcija i metodologija istraživanja	20
4.1 Hipoteza istraživanja	20
4.2 Koncepcija istraživanja	22
4.3 Metodologija istraživanja	23
4.3.1 Karakterizacija materijala	25
4.3.2 Emisija vidljive i UV svetlosti, refleksija svetlosti i apsorpcija svetlosti	26
4.3.3 Fluorescencija i fosforescencija	27
4.3.4 Elektroluminescencija	35
4.3.5 Ramanovo rasejanje	36
5 Rezultati istraživanja i diskusija rezultata	41

5.1	Organometalna jedinjenja kobalta, bakra i PLAG organskog liganda	41
5.1.1	Eksperimentalna postavka	42
5.1.2	Rezultati merenja fotoluminescencije i diskusija	43
5.2	Organometalno jedinjenje cinka i PLAG organskog liganda i komparativna analiza sa poznatim rutenijumskim organometalnim kompleksom	51
5.2.1	Eksperimentalna postavka	52
5.2.2	Fotoluminescencija i komparativna analiza	53
5.3	Kratak osvrt na Ramanove spektre ispitivanih kompleksa koji sadrže PLAG	62
5.4	Efikasan sloj za injekciju elektrona u OLED komponenti baziran na (PLAGH) ₂ [ZnCl ₄]	67
5.4.1	Eksperimentalni detalji	68
5.4.2	Rezultati merenja i diskusija	70
6	Zaključak i dalji pravci istraživanja	77
7	Literatura	80
8	Biografija	86

Spisak skraćenica

- AC, naizmenična struja (eng. *Alternating Current*)
- AFM, mikroskop atomskih sila (eng. *Atomic Force Microscope*)
- a.u., relativna jedinica (eng. *Arbitrary Unit*)
- CCD, vrsta uređaja za detekciju svetlosti (eng. *Charge-Coupled Device*)
- CRI, indeks reprodukcije prirodne svetlosti (eng. *Color Rendering Index*)
- DC, jednosmerna struja (eng. *Direct Current*)
- EDTA, etildiamintetraacetatna kiselina (eng. *Etildiaminetetraacetate acid*)
- EIL, sloj za poboljšanje injekcije elektrona (eng. *Electron Injecting Layer*)
- ETL, sloj za poboljšanje transporta elektrona (eng. *Electron Transport Layer*)
- EL, elektroluminescentno (eng. *Elektroluminescent*)
- eV, elektronvolt
- F8BT, poli[(9,9-dioktilfluorenil-2,7-diil)-alt-(1,4-benzo[2,1,3]tiadiazol-4,8-diil)] (eng. *Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(1,4-benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]*)
- FB, plavi fluoren (eng. *Fluorene Blue*)
- FWHM, puna širina polumaksimuma (eng. *Full Width at Half Maximum*)
- HEC, hidroksietil celuloza (eng. *Hidroxyethyl Cellulose*)
- HIL, sloj za poboljšanje injekcije šupljina (eng. *Hole Injection Layer*)
- HTL, sloj za poboljšanje transporta elektrona (eng. *Hole Transport Layer*)
- IR, infracrveno (eng. *Infrared*)
- ITO, indijum kalaj oksid (eng. *Indium Tin Oxide*)
- LCD, displej na bazi tečnog kristala (eng. *Liquid Crystal Display*)
- LED, svetleća dioda (eng. *Light Emitting Diode*)
- LEEC, svetlosnoemitujuće elektrohemijske ćelije (eng. *Light Emitting Electrochemical Cells*)
- LMCT, transfer naelektrisanja sa liganda na metal (eng. *Ligand to Metal Charge Transfer*)
- LUMO, najniža nezauzeta molekulska orbita (eng. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- MEH-PPV, poli[2-metoksi-5-(2'-(etil-heksiloksi)-1,4-fenilen vinilen] (eng. *Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]*)
- MLCT, transfer naelektrisanja sa metala na ligand (eng. *Metal to Ligand Charge Transfer*)
- MN, merna nesigurnost (eng. *Measurement Uncertainty*)

OLED, organska svetleća dioda (eng. *Organic Light Emitting Diode*)
PEDOT:PSS, poli(3,4-etilenedioksitiofen) poli(stiren sulfonat) (eng. *Poly(3,4-ethylenedioxiophen) poly(styrene sulphonate)*)
PFO, poli(9,9-dioktilfluoren) (eng. *Poly(9,9-dioctylfluoren)*)
PLAG, piridoksalaminogvanidin (eng. *Pyridoxalaminoguanidin*)
PLED, polimerna svetleća dioda (eng. *Polymer Light Emitting Diode*)
PVC, polivinil karbazol (eng. *Polyvinyl Carbazole*)
PVCz, poli(N-vinilkarbazol) (eng. *Poly(N-vinylcarbazole)*)
RMS, koren srednje kvadratne vrednosti (eng. *Root Mean Square*)
SMU, jedinica za merenje izvora (eng. *SourceMeter Source Measure Unit*)
SSPS, natrijum sulfidirani polistiren (eng. *Sodium Sulfonated Polystyrene*)
UV, ultraljubičasto (eng. *Ultraviolet*)

Spisak važnih pojmova

Prelazni metali, str. 4

Retki prelazni metali („platinasta grupa“), str. 4

Piridoksal, str. 4

Aminogvanidin (sinonim: Pimagedin), str. 4

Piridoksalaminogvanidin, str. 4

„Bela“ svetlost, str. 4

LED sijalica, str. 7

Količina emitovane svetlosti [lm], str. 7

EL lampa, str. 9

OLED sijalica, str. 10

Sjajnost [cd/m^2], str. 11,15

Sloj za poboljšanje injekcije elektrona, str. 13

Sloj za poboljšanje transporta elektrona, str. 13

Sloj za poboljšanje injekcije šupljina, str. 13

Sloj za poboljšanje transporta šupljina, str. 13

PLED, str. 14

Luminescentna efikasnost po električnoj struji, str. 15

Helator, str. 15

Luminansa [cd/m^2], str. 15,71

Transfer naelektrisanja, str. 16

Ligand, str. 18

Koordinacioni kompleks, str. 22

Difrakcija X-zracima, str. 23

IR analiza, str. 23

Lorencov model, str. 25,42

Modulaciona spektroskopija, str. 26

Varijabilna ugaona spektroskopska elipsometrija, str. 26

Ramanova spektroskopija, str. 27

„Fosfor“, str. 28

Fluorescencija, str. 29

Relaksacioni mehanizmi, str. 29,31

Fosforescencija, str. 31

Fotoluminescencija, str. 35

Elektroluminescencija, str. 35

Ramanovo rasejanje, str. 36

Ramanovi prelazi, str. 36

Funkcija rada, str. 68

Mikroskopija atomskih sila, str. 69-71

Gustina struje [A/m^2], str. 71

Rezime

U okviru doktorske disertacije predstavljene su elektronska i fononska struktura odabranih organometalnih materijala koji u svom sastavu imaju metale cink, kobalt ili bakar i organsko jedinjenje piridoksalaminogvanidin (PLAG). Predstavljene su realizacija i karakteristike organske svetleće diode zasnovane na najboljem od ispitivanih materijala. Urađena je detaljna analiza fotoluminescentnih spektara i njihovo razlaganje na proste komponente koristeći Lorencov model. Izvršeno je poređenje sa od ranije poznatim materijalom koji pokazuje visok stepen luminescencije. S obzirom da istraživanja vezana za organske svetleće diode uzimaju sve veći zamah i da ove diode postaju sve prisutnije u industrijskoj serijskoj proizvodnji, napravljena je detaljna analiza ove tehnologije i mehanizama koji se kriju iza nje. Urađeno je podrobno istraživanje kako na nivou elektrona u datim supstancama, tako i na nivou sloja organske svetleće diode. Na kraju je izvršena analiza rada diode sa integrisanim slojem sa materijalom koji u sebi sadrži cink i PLAG.

Abstract

In this thesis electronic and phonon structure of specific organometallic materials which have zinc, cobalt, copper metals and organic compound pyridoxalaminoguanidin are presented. Implementation and characteristics of organic light emitting diode based on the best material among examined ones are also showed up. Detailed analysis of photoluminescence spectra was done and its decomposition to its elementar components using Lorentzian multipeak method. Comparison to well-known material that shows high level of luminescence was implemented. In accordance to the fact that research of organic light emitting diodes expands and that these diodes start to be more present in industrial serial production, detailed analysis of this technology and mechanisms behind it are made. Thorough research was done both on electron level in these substances and organic light emitting diode layer level. Finally, analysis of diode operation with integrated layer made of material which includes zinc and pyridoxalaminoguanidin compound is implemented.

1 Uvod

U poslednjoj deceniji svedoci smo napretka u razvoju organometalnih kompleksa sa pogodnim svojstvima za primenu u svetlosnim izvorima [1-10] i u fiber-optičkim i laserskim napravama za detekciju UV zračenja i koncentracije gasova [11-16]. Napredak u tehnologiji optičkih senzora gasova tokom proteklih nekoliko decenija je doveo do značajnog napretka u kontroli zagađenja i u zaštiti životne sredine. Osim za optičke senzore, ovi kompleksi su korišćeni kao slojevi za emitovanje svetlosti ili poboljšanje injekcije elektrona/šupljina u organskim svetlećim diodama (OLED – *organic light emitting diode*) [1-10] i svetlosnoemitujućim elektrohemijskim ćelijama (LEEC – *light emitting electrochemical cells*), kao hemo- i biosenzori i kao lumofore za kreiranje ćelijske slike živih organizama [17-21]. Zadatak i cilj fotoluminescentnih ispitivanja u ovom radu je pronalaženje novog pogodnog materijala za optičke primene. Potrebno je pronaći materijal sa najvećom mogućom fotoluminescencijom odnosno elektroluminescencijom. Do sada su se kompleksi iridijuma, platine, rutenijuma i drugih retkih prelaznih metala („platinasta grupa“ metala) pokazali kao materijali sa najizrazitijim potencijalom i već su detaljno ispitani [1,5,7-10,14,15].

Poslednjih godina, s obzirom na interesantna hemijska i biološka svojstva piridoksala (piridoksal je deo jedinjenja piridoksal-fosfata, aktivnog oblika vitamina B₆ [22], bruto formula: C₈H₁₀NO₆P), inicirana su istraživanja kompleksa prelaznih metala sa organskim jedinjenjima koja uključuju piridoksal u svojoj strukturi (prelazni metal je element čiji atom ima delimično popunjen *d* energetski podnivo). Osim toga, optička svojstva, kao na primer fotoluminescencija piridoksala, veoma su dobro poznata [23]. Bilo bi vredno truda ispitati promene ovih svojstava usled reakcije sa aminogvanidinom (bruto formula: CH₆N₄) i nastanka piridoksalaminoivanidina (PLAG, bruto formula: C₉H₁₃N₅O₂) [24] i nakon formiranja kompleksa sa različitim prelaznim metalima [25-30].

U ovoj disertaciji biće prikazani rezultati multidisciplinarnih istraživanja u oblasti optičkih svojstava novih materijala za razvoj novih optičkih i optoelektronskih komponenata i sistema. Zbog primene je važno da jedinjenja budu dobijena u vidu monokristala, te da im struktura bude jasno određena. Ova oblast ima izrazit potencijal kako za naučna istraživanja, tako i za konkretne primene kao što su izvori uskog spektralnog opsega emisije, izvori „bele“

svetlosti (izvori širokog spektralnog opsega emisije, >100 nm), optički senzori, fotodetektori, jednokratni indikatori i druge [1,2,5-21].

U drugom poglavlju ovog doktorskog rada dato je stanje u oblasti istraživanja. Napravljen je kratak osvrt na istorijski razvoj optičkih izvora i spomenuti su najvažniji datumi i pronalazači. Posebna pažnja posvećena je klasičnim svetlećim diodama, elektroluminescentnim lampama i organskim svetlećim diodama i prikazani su podaci o njihovim performansama, prednostima i manama. Dat je primer strukture jedne jednostavne organske svetleće diode i strukture jedne složene organske svetleće diode, a zatim su opisane uloge svakog od slojeva strukture ove naprave.

U trećem poglavlju opisani su predmet, problem i cilj istraživanja. Ukratko predmet istraživanja je ispitivanje organometalnih jedinjenja prelaznih metala u cilju dobijanja što boljeg materijala za eventualnu primenu u svetlećim diodama u ulozi emitujućeg sloja ili sloja za poboljšanje emisije injekcije elektrona/šupljina. Najveći problem predstavlja razlaganje komplikovanog spektra luminescencije na elementarne ekscitacije.

U četvrtom poglavlju data je pretpostavka da su sve osobine ispitivanih materijala koje su dobijene posledica elementarnih ekscitacija iz osnovnog stanja na pobuđene nivoe i da nema interakcije između pobuđenih nivoa. Takođe je opisana ukratko i koncepcija istraživanja u ovom radu. Na kraju je napravljen detaljan opis mehanizama fluorescencije, elektroluminescencije i Ramanovog rasejanja i metodologija njihovog ispitivanja.

U petom poglavlju dati su numerički i grafički rezultati merenja fotoluminescencije, poređenje karakteristika najboljeg novog materijala sa karakteristikama poznatog materijala izrazite luminescencije. Dat je kratak osvrt na dobijene Ramanove spektre i na kraju primena najboljeg novog materijala u ulozi sloja za poboljšanje injekcije elektrona u organskoj svetlećoj diodi.

U šestom poglavlju su dati zaključak i dalji pravci istraživanja.

2 Stanje u oblasti istraživanja

Još od prvog pokušaja pre oko 70000 godina, stvaranje svetlosnih izvora nije prestalo da fascinira. Prva „lampa“ napravljena je u obliku školjke u vidu izdubljenog kamena ili nekog drugog vatrostalnog materijala. Ta školjka je bila ispunjena sagorivim materijalom (najčešće suvom travom ili drvetom) posutim životinjskom mašću (inače prvobitnom „tečnošću za upaljače“). Ta smeša je potom bivala zapaljena [31].

Vremenom su počeli da se koriste materijali poput keramike i alabastera. Fitolji su dodavani lampama da bi kontrolisali stepen sagorevanja. Oko 7. veka nove ere stari Grci su započeli pravljenje lampi od terakote što je zamenilo dotadašnje baklje. Zapravo reč lampa potiče od grčke reči *lampas* što znači baklja.

Prošli su vekovi do sledeće velike pojave u razvoju svetlosnih izvora. Prva električna sijalica bila je na bazi električnog luka koji je proizvodila ugljenična elektroda. Električni izvori postali su popularniji tek pronalaskom sijalice sa usijanim vlaknom (Džozef Vilson Svon i Tomas Edison). Sa druge strane Antuan Anri Bekerel radio je eksperimente gde je nanosio slojeve luminescentnih materijala na cevi za električno pražnjenje što je kasnije preraslo u fluorescentne lampe. Nikola Tesla je koristio bežične lampe sa gasom na niskom pritisku koji se električno praznio i na taj način osvetljavao svoju laboratoriju. Piter Kuper Hjujt napravio je prvu živinu lampu. Značajan doprinos dao je i Albert Ajnštajn objasnivši kvantna energetska stanja materije i svetlosti. Vilijam Kulidž razvio je rastegljivu žicu od volframa, što je omogućilo korišćenje savremenih sijalica sa užarenim vlaknom.

Nik Holonjak Junior razvio je 1962. godine prvu upotrebljivu svetleću diodu (LED – *light emitting diode*) u oblasti vidljivog dela spektra.

1999. godine novi pomaci u LED tehnologiji doveli su do poboljšanja efikasnosti i boje (bele LED diode). Prvi put je počelo da se govori o LED napravama kao nečemu što bi moglo da zameni tradicionalne izvore svetlosti.

2.1 Svetleća dioda

LED je izvor svetlosti koji koristi poluprovodnike i elektroluminescenciju za stvaranje svetlosti [32-35]. Postoje dve vrste svetlećih dioda: LED i OLED (svetleće i organske svetleće diode). LED je drugačiji od elektroluminescentne (EL) lampe po tome što koristi mali poluprovodnički kristal sa reflektorima i ostalim delovima koji čine svetlost sjajnijom i fokusiranijom (usmerenijom) u jednu tačku. OLED je vrlo sličan EL lampi po strukturi u smislu da koristi slobodno rečeno jedan slojeviti „sendvič“ materijala. Razlikuje se od LED sijalice i EL lampe po tome što koristi organske molekule (molekule koji uključuju ugljovodonike) u bar jednom od svojih slojeva.

Trenutno su LED sijalice popularne zbog svoje efikasnosti i mnogi veruju da je to „nova“ tehnologija. LED sijalica je prisutna, kao što se iz prethodnog teksta može zaključiti, već 50 godina. Međutim, kao što je već spomenuto, skoriji pomaci u razvoju doveli su je u žižu interesovanja kao zamenu za druge izvore bele svetlosti. Prednosti ove tehnologije su energetski efikasni izvori svetlosti za mala rastojanja, trajnost i otpornost na mehaničke udare veći nego kod obične sijalice kao i usmerenost svetlosnih zraka što je korisno u nekim primenama kao što je umanjeње „zagađenja“ okoline zalutalim zracima kod uličnih svetala. Mana je nepouzdana primena u spoljnim uslovima prilikom većih varijacija letnjih/zimskih temperatura (danas se puno napora ulaže da bi se ovo prevazišlo). Poluprovodnici su osetljivi na toplotna oštećenja, te moraju da se ugrađuju veliki hladnjaci koji održavaju snažne nizove LED sijalica na niskoj temperaturi jer su efikasniji i pouzdaniji tako (ponekad je neophodan i ventilator). Ovo uvećava cenu, a ventilator znatno umanjuje prednost energetske efikasnosti LED sijalice, osim toga ventilator se lako kvari što dovodi do otkaza LED jedinica. Lemovi na pločama električnih kola i tanki bakarni vodovi pucaju prilikom savijanja i prouzrokuju gašenje sekcija nizova LED sijalica. Metali retkih zemalja koji se koriste u LED sijalicama su predmet monopola nekih država koje kontrolišu njihovu cenu. Na samom kraju treba spomenuti da količina emitovane svetlosti vremenom opada (jedinica merenja je lumen, lm).

Tabela 1. Statistika vezana za LED sijalice

Lumeni po vatu	28 - 150 (u zavisnosti od sredine)
Životni vek lampe	25000 - 100000 sati
Indeks reprodukcije prirodne svetlosti	70 (bela LED sijalica)
Temperatura boje	2540 - 10000 K (bela LED sijalica)
Snaga pojedinačne LED sijalice	0,01 - 3 W (danas i do 18 W što je ekvivalentno sijalici sa užarenim vlaknom od 180 W)

Indeks reprodukcije prirodne svetlosti (CRI – *color rendering index*) za veštački izvor predstavlja kvantitativnu meru njegove sposobnosti da verno reprodukuje boju raznih predmeta u poređenju sa prirodnim svetlosnim izvorom. Najveća vrednost ovog indeksa za savremene LED sijalice je oko 70 (danas je dostignuta i vrednost 80), kao što se može videti u tabeli 1, dok bi 100 bila vrednost ovog indeksa za izvor koji idealno reprodukuje prirodnu svetlost. Međutim treba naglasiti da je CRI loš indikator opažanja svetlosti proizvedene LED sijalicom. Na primer, čak i LED sijalice koje imaju CRI = 25 mogu da proizvedu jasnu belu svetlost, dok izvori sa visokim CRI i dalje mogu biti veoma loši u reprodukovanju crvene svetlosti, uključujući i nijanse boje kože. Ovo se dešava zbog toga što CRI nije indikator boje svetlosti. Ovaj indeks predstavlja meru sposobnosti svetlosnog izvora da tačno emituje različite boje u poređenju sa bojama koje emituje crno telo. „Toplije“ boje svetlosti koje emituju sijalice sa užarenim vlaknom na 2700 Kelvina ili sveća na 1700 Kelvina lakše se reprodukuju nego „toplije“ boje neutralnije bele svetlosti, kao što je sunčeva direktna svetlost. Što je „toplija“ svetlost (crvena boja je većeg intenziteta), to je reprodukcija ove svetlosti teža i manje tačna.

2.1.1 Princip rada LED sijalica

LED sijalice se prave korišćenjem p-n spojeva. Pri direktnoj polarizaciji većinski nosioci naelektrisanja iz poluprovodnika jednog tipa prelaze tamo gde su oni manjinski (poluprovodnik drugog tipa) i tada dolazi do ogromne rekombinacije sa tamošnjim većinskim nosiocima naelektrisanja. Ako je u pitanju direktni poluprovodnik emitovaće se fotoni

(svetlost). Ako pri tome postoji mogućnost da bude više različitih energetske skokova elektrona spektar će biti širi.

2.2 Elektroluminescentne lampe

Uproščeno govoreći elektroluminescentne (EL) lampe jakog polja koriste električnu struju direktno kroz fosforescentni materijal za proizvodnju svetlosti [35]. Za razliku od većine lampi one mogu biti oblikovane tako da budu ekstremno tanke, a u isto vreme i uske, nešto poput žica. EL lampe stvaraju svetlost pobuđivanjem fosforescentnog materijala poput recimo legure ZnS:Mn materijala tako što se elektroni dovode u stanje visoke energije i na taj način oslobađaju svojih atoma, a zatim relaksiraju. Ovaj tip naprave koristi tzv. elektroluminescenciju polja velikog intenziteta.

Elektroluminescentna lampa se razlikuje od LED sijalica po tome što LED koristi p-n spoj dva poluprovodnička materijala gde se elektroni i šupljine rekombinuju na samoj granici između njih. Kod EL lampi postoji sloj koji se zove aktivator gde ceo sloj emituje svetlost, a ne samo mesto spoja. Važno je napomenuti da se elektroluminescentna lampa razlikuje i od fenomena zvanog inkadescencija (užarenost) gde se struja šalje kroz materijal, to stvara toplotu, toplota dovodi do jonizacije i oslobađanja elektrona i na kraju svetlost se emituje prilikom faze relaksacije kada se elektroni vraćaju u osnovno stanje.

Prednosti EL lampi su mala snaga i dug životni vek. EL lampe mogu biti proizvedene kao ravni fleksibilni paneli, uske žice ili u nekom drugom obliku kao mali predmeti. Mogu da budu napravljene da budu vodootporni kompjuterski monitori koji su trajniji i lakši od LCD i plazma ekrana. Takođe nisu direkcioni poput LCD monitora, vidljivost je dobra iz praktično svih uglova. EL displeji mogu da podnesu impresivni temperaturni opseg od -60 °C do 95 °C, što LCD monitori ne mogu.

Loša strana EL lampi je što nisu praktične za osvetljenje velikih prostora zbog još uvek niske lumenske emisije fosforescentnih materijala (tabela 2). Niska je i efikasnost emisije svetlosti u odnosu na električnu snagu. Takođe lumenska emisija opada sa vremenom rada lampe. Fleksibilne tanke EL lampe se habaju stalnim savijanjem. Ove lampe koriste električna napajanja značajno visokog napona: 60-600 V. Tipična EL lampa zahteva

konvertor kada se koristi sa DC izvorima kao na primer na satovima, pretvaranje DC u AC napajanje visoke frekvencije proizvodi neprijatan zvuk.

Tabela 2. Statistika vezana za EL lampe

Lumeni po vatu	2 - 6
Životni vek lampe	2000 - 50000 sati
Indeks reprodukcije prirodne svetlosti	70-80
Temperatura boje	4200-6000 K
Snaga pojedinačne EL lampe	0,01 - 3 W

EL naprave odaju svetlost usled uticaja pobude optičkog centra kao što je atom Mn. Daju svetlost tako što prenose elektrone visoke energije u kristalnoj matrici „domaćina“ (obično ZnS). Biće opisan princip rada jedne jednostavne EL lampe. AC napajanje proizvedeno visokim naponom prolazi kroz tanak sloj fosforescentnog materijala ili poluprovodnika što prouzrokuje emisiju svetlosti. Dva sloja čvrstog materijala (jedan transparentan) ponašaju se kao elektrode, a fosforescentni ili poluprovodnički prah koji se nalazi između elektroda emituje svetlost kada elektroni prolaze kroz njega od jedne elektrode ka drugoj. Svetlost napušta napravu na drugom kraju zahvaljujući razvoju transparentnih provodnika kao što je indijum kalaj oksid (ITO – *indium tin oxide*).

2.3 Organska svetleća dioda

Organske LED naprave prave se od sloja organskog elektroluminescentnog materijala sa p-n spojem koji se ugrađuje između dve elektrode [35-40]. Bar jedna od elektroda je transparentna tako da fotoni mogu da izađu. Slično elektroluminescentnoj lampi, struja prolazi kroz poluprovodnik kao što prolazi kroz fosfor kod EL lampe. Međutim razlika je da OLED koristi p-n spoj za rekombinaciju p i n nosilaca. Tehnologija elektroluminescentnih lampi samo koristi materijal koji biva pobuđen strujom u cilju stvaranja svetlosti. Poluprovodnik u OLED napravi je organski, što znači da sadrži ugljovodonike. OLED koristi jednu od dve vrste jedinjenja: polimere i tzv. „male molekule“.

Postoje OLED sijalice i OLED displeji. OLED sijalice se koriste kao izvori svetlosti kratkih rastojanja u prostorijama (proizvode neusmerenu svetlost). OLED displeji se prave

podjednako i u malim dimenzijama (telefoni i drugi komunikacioni uređaji) i u velikim dimenzijama (TV uređaji i kompjuterski uređaji).

Prednost OLED tehnologije je što su OLED naprave lakše od tradicionalnih LED naprava i osim toga mogu biti tanje izrade. OLED je i energetska efikasnija alternativa za LCD računare i TV uređaje. Mana je cena OLED naprava koja je još uvek visoka i jedna OLED sijalica proizvodi manju količinu svetlosti od uobičajene LED sijalice. Još jedna loša strana je što je ova tehnologija još uvek u razvoju, te se životni vek ovih sijalica još uvek istražuje, jer se novi materijali koriste i testiraju svake godine (tabela 3).

Tabela 3. Statistika vezana za OLED sijalicu

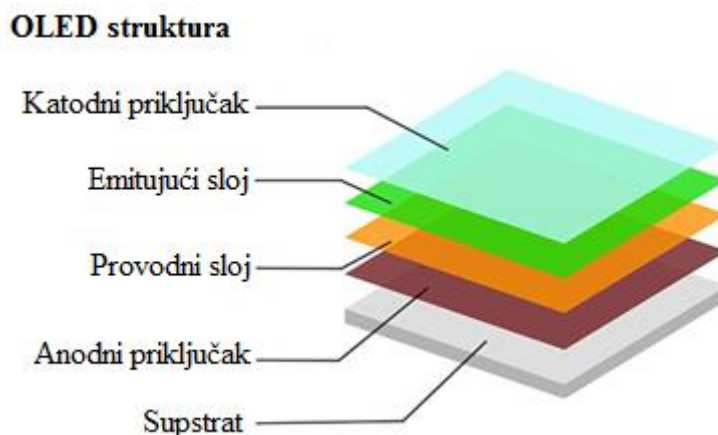
Lumeni po vatu	do 50 (u lab. uslovima 87)
Životni vek sijalice	50000+ sati
Indeks reprodukcije prirodne svetlosti	> 90
Temperatura boje	2200-8000 K (bela OLED sijalica)
Snaga pojedinačne OLED sijalice	nema podataka

2.3.1 OLED displeji

OLED displej se pravi koristeći višeslojnu konstrukciju uz tranzistore koji kontrolišu da li je svaki piksel uključen ili ne [35-40]. Ovo je veoma slično elektroluminescentnim displejima. Poslednja istraživanja pokazuju da OLED displej ima izgleda da bude efikasniji i tanji od LCD displeja. Jedna od prednosti je što ne zahteva fluorescentno pozadinsko osvetljenje hladnom katodom kao što je neophodno kod LCD displeja. Nepostojanje pozadinskog osvetljenja znači da može bolje da se prikaže crna boja, jer pozadinsko osvetljenje uvek prodire kroz crne oblasti prikazane slike na ekranu. OLED displej takođe može biti napravljen kao tanki fleksibilni materijal koji može da se smota kao novine. Trenutno OLED nema sjajnost (*brightness*) poput EL lampi i LCD displeja, veća je sjajnost kada nema ambijentalne svetlosti.

2.3.2 Princip rada OLED naprave

Rane OLED naprave imale su jedan sloj organskog materijala između dve elektrode [35-40]. Moderne OLED naprave su dvoslojne, pa i višeslojne i uvek imaju emitujući i provodni sloj smeštene između dve elektrode (slika 1.). Kada se polarizuje dioda emitujući aktivni sloj postaje negativno naelektrisan, a takozvani provodni aktivni sloj postaje pozitivno naelektrisan. Električna struja teče od katode ka anodi kroz ova dva sloja organskih molekula. Prvi sloj kroz koji struja prolazi zove se emitujući sloj. Sa druge strane elektroni napuštaju provodni sloj proizvodeći šupljine. Istovremeno u emitujućem sloju se nalazi velika količina elektrona. Šupljine preskaču iz provodnog u emitujući sloj duž granice između ova dva sloja gde se dešava rekombinacija elektrona. Kada elektroni popune rekombinacijom šupljine, emituje se svetlost. Boja svetlosti zavisi od materijala koji se koristi u organskim ili polimernim slojevima (preciznije rečeno zavisi od energetskog procepa materijala od kojeg direktno zavisi talasna dužina svetlosti koja se emituje).



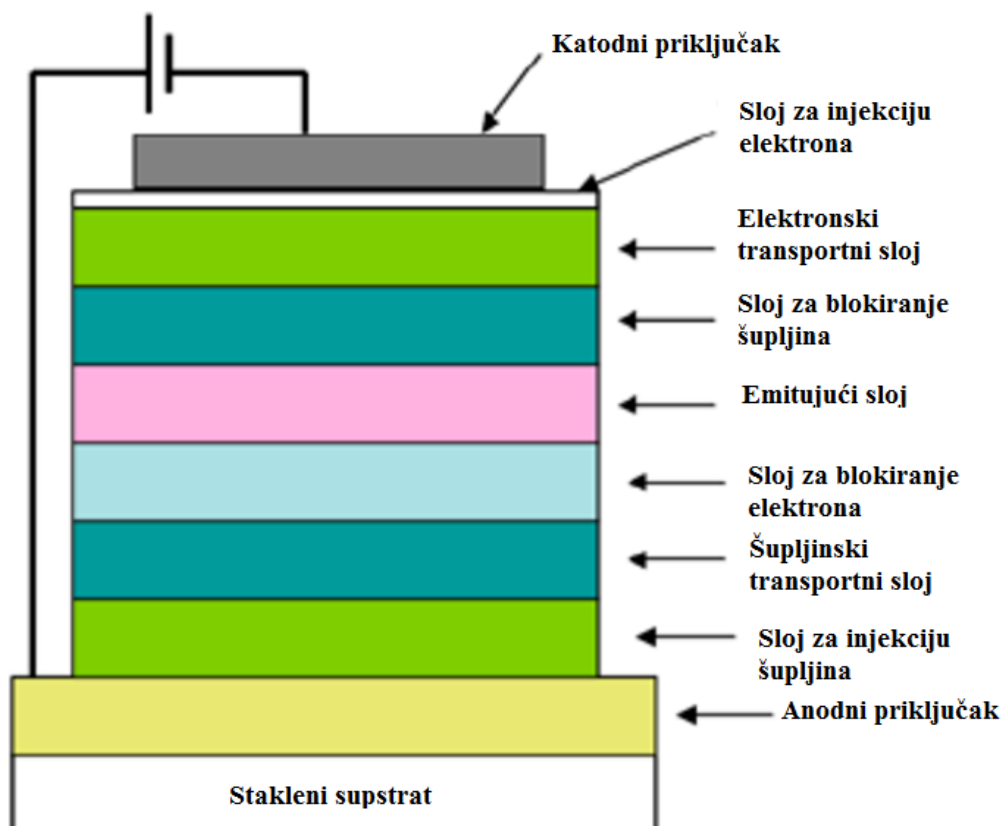
Slika 1. Jednostavna OLED naprava

Postoji više tipova OLED naprava. Jedan tip je elektrohemijska ćelija (poznatija pod skraćenicom LEEC – *light emitting electrochemical cell*). Kod ovog tipa naprave, emitujući sloj biva dopiran odgovarajućim jonima. Druga dva tipa OLED naprava su OLED sa pasivnom i OLED sa aktivnom matricom. OLED sa pasivnom matricom je ujedno i prva OLED tehnologija razvijena za displeje u devedesetim godinama prošlog veka. OLED sa aktivnom matricom koristi se takođe kod displeja i ima ugrađen prekidač u svoju strukturu u

vidu tranzistora realizovanog u vidu tankog filma na poledini uređaja. Tranzistor omogućava da OLED jedinica bude uključena ili isključena.

Osim slojeva prikazanih na slici 1, OLED može da sadrži i dodatne slojeve (slika 2.). Ono što se želi izbeći je rekombinacija u blizini elektroda (obično su aktivni materijali takvi da su pogodni ili za transport šupljina ili za transport elektrona) što može da umanja efikasnost emisije. Da bi se elektrode malo udaljile od unutrašnjih slojeva i da bi se dobila veća oblast rekombinacije u središtu aktivnih slojeva, elektronski transportni slojevi (ETL – *electronic transport layer*) i analogno njima, šupljinski transportni slojevi (HTL – *hole transport layer*, HIL – *hole injecting layer*) mogu da budu veoma korisni. Treba međutim biti oprezan u izboru ETL/HTL, potrebno je izabrati takav materijal da se energetske nivoe ETL/HTL poklapaju sa energetske nivoima materijala aktivnih slojeva.

Takođe postoje slojevi za injekciju elektrona (EIL – *electron injecting layer*) odnosno injekciju šupljina (HIL – *hole injecting layer*). Kako i samo ime kaže, EIL služi za povećanje efikasnosti injekcije elektrona u emitujuć sloj.



Slika 2. Složenija OLED naprava

Postoji još jedna klasa OLED naprava, a to su polimerne LED naprave, skraćeno PLED. One koriste organski polimer kao emitujući sloj. Polimeri imaju svojstva poluprovodnika, dok su istovremeno vrlo prilagodljivi, izmenjivi i jeftini za proizvodnju.

2.3.3 Performanse nekih savremenih OLED naprava

Postoji veliki broj rezultata u ovoj oblasti i širok spektar različitih jedinjenja i tehnologija koje su korišćene za ovu namenu [41-44]. Neki od primera su polimerne organske svetleće diode koje koriste poly(9,9-dihexil-9H-fluoren-2,7-diil-vinilen)(PPV-D) kao elektroluminescentni sloj, sa TiO_2 i Ti kao slojeve za injektovanje elektrona [45]. Korišćenje katodnih bafer slojeva dovodi do znatnog smanjenja naponskog praga uključivanja na oko ~ 2 V, sjajnost je postala dvostruko veća i dostigla 120 cd/m^2 pri luminescentnoj efikasnosti po električnoj struji od $1,3 \text{ cd/A}$ usled poboljšane injekcije [45]. Dobre performanse su rezultat odgovarajućeg poravnanja energetske nivoa i male otpornosti na kontaktu. U sledećem primeru PLED naprave su napravljene koristeći poli[2-metoksi-5-(2'-(etilheksiloksi)-1,4-fenilen vinilen)] (MEH-PPV, bruto formula: $(\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2)_n$) kao emitujući materijal i natrijum sulfidirani polistiren (SSPS, bruto formula: $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S})_n$) jonomer sa različitim molskim procentima jona kao materijal za injektovanje elektrona [46]. Kvantna efikasnost naprave se u ogromnoj meri povećava u okolini kritične vrednosti jonske koncentracije jonomera, koja zavisi od broja nosilaca naelektrisanja i njihove mobilnosti. Povećanje nosilaca naelektrisanja u oblasti ispod vrednosti kritične jonske koncentracije jonomera poboljšava efikasnost naprave dovođenjem više elektrona. Sa druge strane, u oblasti iznad vrednosti kritične jonske koncentracije, kvantna efikasnost se smanjuje zbog smanjene mobilnosti jona.

Primećeno je i da su u skorije vreme istraživane izrazito efikasne plave OLED naprave koje koriste konjugovane makromolekule TrOH (trifenilmetanol) zvezdastog oblika rastvorive u alkoholu kao slojeve za injekciju elektrona [47]. U ovom slučaju napravljene su višeslojne OLED naprave na bazi plavog polimera poli(9,9-dioktilfluoren) (PFO) i molekula 1,6-bis(3',6'-bis(oktiloksi)spiro [fluoren-9,9'-ksanten]-2-il)piren (DOSFXPy). Ove naprave pokazale su niske napone praga uključivanja od 3,8 V (PFO) i 3,5 (DOSFXPy), respektivno. Ova poboljšana svojstva su posledica smanjene barijere za injekciju elektrona umetanjem

TrOH sloja za injekciju elektrona. Još jedno skorije istraživanje je vredno spomena [48], koje predstavlja upotrebu hidroksietil celuloze (HEC) u koju su ubačeni helatni kompleksi $[(CH_3COO)_2-M, EDTA-M; M: Ca^{2+}, Mg^{2+}]$ (EDTA – etilendiamintetraacetatna kiselina). Ovakav sloj za injekciju elektrona (*EIL – electron injecting layer*) koristio se ovde prilikom izrade višeslojne PLED naprave. Maksimalna luminansa (luminansa se koristi kao izraz u video industriji kada se želi okarakterisati sjajnost displeja) i maksimalna luminescentna efikasnost po električnoj struji u odnosu na jačinu struje PLED naprave sa EDTA-Ca u HEC sloju bili 7502 cd/m^2 i $2,85 \text{ cd/A}$, respektivno, dok su za naprave sa EDTA-Mg bili 8443 cd/m^2 i $3,12 \text{ cd/A}$, što je otprilike sedam do devet puta više u odnosu na istu napravu bez sloja za injekciju elektrona. Ovo poboljšanje performansi može se objasniti donacijom elektrona helatora (helator je hemijsko jedinjenje vidu heterocikličnog prstena koji sadrži metalni jon vezan koordinacionim vezama za bar dva nemetalna jona) što metalne katjone dovodi do pseudo-metalnog stanja, što im omogućava da se ponašaju kao sloj za olakšavanje injekcije elektrona.

Postoje takođe mnogi i primeri gde se fluorescentni dopanti koriste u sloju za emitovanje svetlosti. Za FB (*fluorene blue*) derivate (oznake su FBF14 and FBPh4) emitore plave boje umešane sa PVK (polivinil karbazol) i Carb9, dobija se sjajnost od 3440 cd/m^2 za crvenu boju i 17368 cd/m^2 za belu svetlost [49]. U drugom primeru u kom su bis-ciklometalizovani iridium(III) kompleksi uključeni u emitujući sloj na bazi PVCz (poli(N-vinilkarbazol)), PLED pokazuje maksimalnu luminansu od 7270 cd/m^2 na $16,5 \text{ V}$ [50].

3 Predmet, problem i cilj istraživanja

U ovom poglavlju je objašnjen transfer naelektrisanja i njegova uloga u dobijanju spektara fotoluminescencije. Kao glavni problemi istraživanja u ovom radu navedeni su komplikovani spektri, teško merenje fotoluminescencije i preklopljene linije prelaza elektrona. Suštinski cilj je karakterizacija novog materijala i pravljenje OLED naprave.

3.1 Predmet istraživanja

Predmet fotoluminescentnih istraživanja u ovom radu je pronalaženje novog odgovarajućeg materijala pogodnog za primenu u oblasti izvora svetlosti, konkretno u oblasti OLED izvora svetlosti.

Vredno je ispitati promene optičkih svojstava organskih jedinjenja (u ovom slučaju piridoksalaminogvanidina) u reakciji sa različitim metalima. Važno je testirati takozvani transfer naelektrisanja (*charge transfer*) koji nastaje pomeranjem elektronskih parova između organskih materijala i različitih metala, što utiče na oblik i nivoe energetske zone u kristalu, a samim tim i na kvalitet i intenzitet fotoluminescencije [51,52]. Najvažniji cilj koji treba da se postigne je što povoljniji transfer naelektrisanja. Ovo dalje daje veće intenzitete u fotoluminescentnim spektrima što je pogodno za dobijanje efikasnog izvora svetlosti ili pak materijala sa velikim brojem pokretnih (slobodnih) elektrona ukoliko se sloj ovog materijala ubaci u odgovarajuće okruženje sa poravnatim (*aligned*) energetskim nivoima. Rutenijum i drugi retki prelazni elementi u kombinaciji sa organskim materijalima korišćeni su učestalo kao izvori svetlosti, ali i senzori, zbog izrazito snažne fotoluminescencije, s obzirom na njihovo dugo vreme opadanja fotoluminescencije (*decay time*), što omogućava da čak i jeftiniji i sporiji spektrometri mogu da detektuju promene. Međutim vredi ispitati i jedinjenja prelaznih metala sa organskim supstancama kao što su ona koja sadrže Zn, Co, Cu i druge metale, s obzirom na neuporedivo nižu cenu i veću prisutnost ovih metala u prirodi u odnosu na Ru, Pt, Ir itd. Analiza njihovih fotoluminescentnih spektara treba da dovede do prihvatanja novog materijala za organske svetleće diode.

3.2 Problem istraživanja

Probleme u ovim istraživanjima predstavljaju komplikovani spektri, teško merenje, a najveći problem predstavljaju preklapljene linije prelaza elektrona. Linije ne mogu biti razdvojene, fotoluminescentni spektri imaju oblasti preklapanja. Pretpostavka je da do preklapanja dolazi zbog vrlo bliskih energija prelaza elektrona. Dokazano je prema zakonima kvantne mehanike [53], da je svaki od tih prelaza elementarni prelaz, a da je ukupni signal prosta superpozicija elementarnih signala (zavisnost je linearna, nije kvadratna, kubna itd.), pri čemu ti prelazi međusobno ne interaguju.

Dakle merenjem se dobija komplikovani spektar koji treba da se razdvoji na elementarne ekscitacije, da se raščlani od čega potiču, da se vidi da li je napravljen novi materijal ili su to osobine polaznih materijala, da li se napravio novi kompozit ili je svaki materijal ostao za sebe.

Metal u samostalnom izdanju nije dobar za injekciju elektrona, iako je metal i ima puno slobodnih elektrona. Stvar je u tome što kod dobijenih organometalnih kompleksa za razliku od čistih metala može da se kontroliše koji elektroni treba da se ubace, dakle postoji kontrolisana energija.

3.3 Cilj istraživanja

Cilj ovih istraživanja je da se afirmišu fizičko-hemijske metode u svrhu razvoja novih optičkih izvora kako specifičnih talasnih dužina, tako i širokopojasnih izvora bele svetlosti (*white-light sources*) u raznim širinama i područjima optičkog spektra.

Naravno teško je još uvek govoriti o komercijalizaciji ovih prvih koraka i eksperimenata, ali se može videti doprinos ovih istraživanja zbog značaja zaključaka donešenih na ovom dugom istraživačkom putu koji je započet praktično od nule. Želja i cilj tokom ovih istraživanja je još veći fokus na ispitivanje optičkih materijala koji će dovesti do još boljih rezultata u ovoj oblasti. Više je nego očigledno da nema prave inovacije bez

istraživanja novih materijala i njegove implementacije razvojem novih tehnoloških metoda karakterizacije i sinteze istih ovih ma

terijala. Ovakva istraživanja su fundament za razvoj novih, efikasnijih, moćnijih i naprednijih optoelektronskih sistema.

U tom smislu u ovom radu su učinjeni pionirski koraci u optičkoj spektroskopskoj analizi novih kompleksnih jedinjenja sačinjenih od nekoliko odabranih metala u kombinaciji sa novim organskim ligandom (ligand je molekul koji se vezuje za centralni metalni atom prilikom formiranja kompleksnog jedinjenja) [54]. Biće urađeni prvi ogledi sa ovim još nedovoljno ispitanim materijalima u pogledu mehanizma fotoluminescencije (emisija fotona usled optičke pobude laserom) i Ramanove spektroskopije (emisija kako optičkih fonona – lokalne oscilacije u pobuđenom delu rešetke koje se nalaze u IR opsegu, tako i akustičkih fonona – vibracije na nivou cele kristalne rešetke) [55-57].

Do sada su urađena strukturna i optička ispitivanja piridoksala i o tome postoje i tragovi u literaturi. Međutim, vredno je ispitati promene u optičkim osobinama ovog materijala usled promene strukture jedinjenja dodavanjem aminogvanidina, a zatim i dodavanjem različitih metala (Cu, Co, Zn). Cilj je da se ispita fotoluminescencija koja se menja usled mehanizma MLCT (*metal to ligand charge transfer*) ili LMCT (*ligand to metal ligand charge transfer*) u zavisnosti od korišćenog metala i tehnološkog postupka koji se koristi [51,52]. Ligand je u ovim slučajevima piridoksalaminogvanidin i on predstavlja sadejstvjući faktor u svakom od jedinjenja koji utiče na konačni transfer naelektrisanja između metala i liganda.

Suštinski cilj je karakterizacija novog materijala i pravljenje OLED naprave. Novi materijal dozvoljava pravljenje slobodnih elektrona. Vršiti se pobuda elektrona, elektron se pobudi sa osnovnog u pobuđeno stanje, elektron potom treba da se relaksira, međutim ne dopušta mu se relaksiranje u osnovno stanje, vec mu se šalje električno polje. Ovi materijali su pokazali ogromnu efikasnost. Dobila se efikasnost veća od 1 (efikasnost 1 znači da 1 foton koji se pošalje pobudi 1 elektron). Pošto se radi o metalu, on je napravio grozd (klaster) [51,52]. Kada se jednim fotonom pogodi taj grozd, ceo taj grozd se rastura u slobodne elektrone.

U slučaju dobrog poravnanja energetske nivoa sa okolnim slojevima u OLED strukturi, potrebno je samo još dovesti električno polje da bi se postigla velika injekcija elektrona. Sa grafika spektara fotoluminescencije se može videti da je efikasnost velika. Energije dobijenih fotoluminescentnih prelaza su puno manje od energije pobudnih fotona, što znači da je jedan foton imao dovoljno energije da pobudi više od jednog elektrona. Cilj je bio da se detaljno okarakterišu organometalna jedinjenja sa PLAG organskim jedinjenjem sa perspektivom primene u OLED komponentama. S jedne strane ovaj materijal bi mogao biti upotrebljen kao sloj za emisiju svetlosti sa visokom efikasnošću o čemu svedoče fotoluminescentni spektri, a mnogo bolje se pokazuje kao sloj za injekciju elektrona visoke efikasnosti između elektrode i sloja za emisiju svetlosti.

Standardnim tehnološkim postupkom je dobijen i jedan od poznatijih OLED materijala trenutno, tris(2,2'-bipiridin)ruthenium(II) hlorid tj. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (bruto formula: $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Ru}$) [58] i biti upoređene fotoluminescentne karakteristike ovog materijala sa novodobijenim materijalima. Ova istraživanja treba da predstavljaju snažan temelj za razvoj i afirmaciju optičkih i standardnih fizičko-hemijskih metoda u cilju dobijanja rezultata ne samo u teorijskim istraživanjima, već i u primenjenim naukama. Takođe istraživanja u ovom radu treba da budu stimulans za dalja istraživanja na polju fotoluminescencije, Ramanove spektroskopije, elektroluminescencije itd.

4 Hipoteza, koncepcija i metodologija istraživanja

U ovom poglavlju je data pretpostavka da nakon sinteze organometalnih jedinjenja ne postoje poznate polazne komponente, da je formiran nov materijal i da sve osobine fotoluminescence pripadaju novoformiranom materijalu. Glavna ideja je bila da se razviju novi organometalni kompleksi sa piridoksalaminogvanidinom (PLAG) izborom različitih metala kao centralnih atoma ovih jedinjenja i da se izmere njihovi spektri fotoluminescence. Najvažnije metode korišćene za istraživanja u ovom radu su fotoluminescentna spektroskopija za merenje spektara i Lorencov model za razlaganje spektara na elementarne prelaze elektrona [53,55-57].

4.1 Hipoteza istraživanja

Polazi se od pretpostavke da su sve osobine koje su dobijene posledica elementarnih ekscitacija iz osnovnog stanja na pobuđene nivoe i da nema interakcije između pobuđenih nivoa, tj. da nisu registrovani prelazi između pobuđenih nivoa [53]. Prelazi između pobuđenih nivoa se registruju prosto kada postoji takva energija. Postoji energija osnovnog nivoa, energija lasera, elektron dolazi do nekog pobuđenog nivoa i onda dolazi dole, nazad direktno na osnovni nivo. Zatim postoji drugi prelaz, i tako redom. Prelazi su reda nekoliko elektronvolti (eV) i na kraju se dobija spektar koji superponiranjem pojedinačnih prelaza obuhvata sve prelaze. Postoje i prelazi u okviru samog pobuđenog nivoa. Ovo su takozvani Ramanovi prelazi i oni su energija nekoliko redova manjih od eV. Na taj način razlikujemo Ramanove prelaze od prelaza između dva različita pobuđena nivoa. Prelaz između dva pobuđena nivoa je elektronski prelaz, radi se o elektronskim nivoima, a Ramanovi prelazi govore o vibraciji, o potresu, o trošenju energije na zagrevanje, na vibracije rešetke. Ovde je osnovna pretpostavka da se s pravom spektar može reprodukovati elementarnim ekscitacijama sa pobuđenog nivoa na osnovni nivo. Ukupan signal kod fotoluminescence je superpozicija elementarnih ekscitacija, što je u ovom radu i izmereno. Dokaz je raščlanjivanje spektra na elementarne prelaze korišćenjem Lorencovog modela [53,59,60]. Nisu dobijane energije reda 0,1 eV, kada se pogleda na spektru, nigde nema tako male energije. Ovo je nepobitan dokaz da međuprelaza nije bilo. Pretpostavka je da ceo fotoluminescentni spektar potiče od direktnih prelaza sa pobuđenog nivoa na osnovni i da se sva fotoluminescencija

može na ovaj način objasniti, da nema parazitnih prelaza tj. da nije bilo formiranja nekih drugih materijala unutar uzorka prilikom sinteze.

Ramanov spektar takođe ima sposobnost da pokaže u kojoj meri je došlo do formiranja drugih jedinjenja, tj. da se nije desio čvrst rastvor, samo što se ovi rezultati vrše na malo manje invazivan način. Ovo će značiti da će biti registrovana pojava više različitih kristalnih rešetki. Tačno će postojati modovi (pikovi, vršne vrednosti) i prelazi koji odgovaraju parazitnoj strukturi. Sa druge strane kod čvrstog rastvora ce se videti samo modovi na frekvencijama koje su potekle od čistog čvrstog rastvora, bez značajnih tragova neželjenih parazitnih jedinjenja. Naravno nemoguće je apsolutno eliminisati prisustvo parazitnih jedinjenja, međutim ukoliko su njihovi prelazi toliko retki, oni praktično neće biti ni registrovani na spektru. Broj ovih prelaza će biti za nekoliko redova veličina manji od prelaza većinskog dela dobijenog materijala, te će ovi modovi biti praktično nevidljivi.

Dobijen je kompleksni sistem, u tom kompleksnom sistemu stvorena je neka uniformna elektronska struktura i sve što se dešavalo u spektru je posledica tog organskog materijala koji je napravljen. Na primer ne postoje prelazi koji odgovaraju čistom ugljeniku. U tom slučaju dobile bi se osobine polaznih komponenata i polaznih materijala koji bi pokazali da sinteza nije dobro obavljena. Pretpostavka je da nakon sinteze ne postoje više poznate polazne komponente hemijske reakcije [28,29], da je formiran nov materijal i da sve osobine fotoluminescencije i Ramanovih spektara pripadaju novoformiranom materijalu.

Kako stvari stoje u jedinjenju naravno nije moguće videti golim okom, ali su merenja pokazala da nema polaznih komponenata i nema parazitnih jedinjenja dobijenih sintezom, što je i bio cilj, nego da postoji samo jedinjenje koje se želelo dobiti sintezom, i to je konačni rezultat ovog istraživanja.

Ono što je od izuzetne važnosti jeste da ono što je dobijeno nisu ni osobine PLAG organskog jedinjenja niti osobine metala, nego su osobine zajedničkog jedinjenja. Zn, Co, Cu, niti bilo koji metal nemaju fotoluminescenciju kada su samostalni, njihov energetski procep je nula, kod njih luminescencije nema. Dobijanjem metal-organskih kompleksa obavljen je inženjering energetskog procepa. Dodavanjem metala napravljen je materijal koji sad adekvatno zrači. U ovom istraživanju je dokazano je da ovo zračenje nije osobina PLAG organskog jedinjenja, a jako je daleko od toga da je to osobina metala.

4.2 Konceptcija istraživanja

Novi razvijeni optički materijali [28,29,61] pokazali su karakteristike koje daju dovoljno prostora da se pretpostavi da dalji razvoj i istraživanja mogu dovesti do novih rezultata u oblasti OLED tehnologija. Za istraživanja koja su neophodna bilo je potrebno znanje iz hemije, nauke o materijalima, fizike i električnog i mehaničkog inženjeringa. Za sada je ova tehnologija proverena u laboratorijskim uslovima. U određenim slučajevima, samo grubi uzorci su ispitani, dok je za najbolji materijal razvijena i tankoslojna višeslojna tehnologija.

Glavna ideja je bila da se razviju nova koordinaciona jedinjenja (koordinaciono jedinjenje se sastoji od centralnog atoma koji je obično metal i zove se graditelj kompleksa i od niza vezanih molekula koji okružuju koordinacioni centar i koji su poznati pod nazivom ligand) sa piridoksalaminogvanidinom (PLAG) [24-29,54] izborom različitih metala kao centralnih atoma ovih jedinjenja. Promena svojstva luminescencije evaluirana je na bazi odgovarajućih struktura i kompozicija novih jedinjenja. Podaci dobijeni na ovaj način dobar su vodič za dobijanje odnosno sintezu kompleksa sa pogodnim luminescentnim svojstvima.

Emisija koja potiče iz intraligandskih prelaza elektrona je veoma slaba, dok svi ispitivani kompleksi pokazuju višu fotoluminescenciju. Takođe treba spomenuti da je za sve dobijene komplekse intenzitet luminescencije rastao sa povećanjem snage laserskog izvora kojim su uzorci izlagani. Poboljšanje fotoluminescencije kroz kompleksiranje hemijskih jedinjenja otvara vrata za fotohemijske primene ovih kompleksa [62]. U fotoluminescentnom spektru kompleksa emisioni opsezi su prošireni, a pojavljuju se i nove vršne vrednosti, što može biti objašnjeno formiranjem metal-ligand veza (transfer naelektrisanja sa liganda na metal) [63]. Prema dobijenim rezultatima, može se zaključiti da je posmatrana fotoluminescencija najviše potiče od interakcija između atoma metala i liganada [64]. Do sada su u najvećoj meri istraživana optička svojstva kompleksa sa jonima metala sa d^{10} konfiguracijom. Drugi kompleksi su istraživani u manjoj meri i ne toliko detaljno i prema mom znanju ne postoje materijali slični ispitivanim u ovom radu koji su kvantitativno analizirani iz ugla fotoluminescencije.

Svojstva u UV i vidljivom spektru luminescencije kompleksa zavise i od liganda i od centralnih atoma metala, stoga se može pretpostaviti da svi važni aspekti svetlosnih izvora na

bazi OLED (različite boje, uključujući i belu svetlost) mogu biti zadovoljeni. Izvori veoma snažne luminescencije mogu biti korišćeni za ulično i sobno osvetljenje. Drugi izvori sa manje snažnom luminescencijom, ali sa dužim životnim vekom, mogu biti primenjeni kao displeji i info paneli. Pošto visoka fotoluminescencija može da bude od krucijalne važnosti za uspešnu elektroluminescenciju, moguće je očekivati da će od većeg broja testiranih jedinjenja neka od njih proizvesti visoku elektroluminescentnu efikasnost čime bi se proširio potencijalni opseg primene ovih jedinjenja.

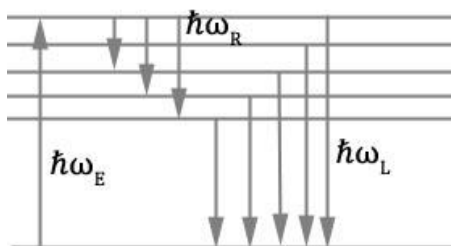
4.3 Metodologija istraživanja

Disertacija obuhvata merenja, analizu i izbor optimalnog materijala sa piridoksalaminogvanidinom za optičke primene, kao i izradu uzoraka i poređenje optičkih karakteristika sa karakteristikama poznatog OLED materijala. Takođe jedan deo rada se odnosi na vezu strukture sa optičkim svojstvima. Strukturna analiza jedinjenja je izvršena postupcima difrakcije X-zracima i IR analizom i deo je druge disertacije [30]. Struktura ključno utiče na formiranje i krajnji dobijeni oblik energetske zone u kristalu. U kompleksnim jedinjenjima poput jedinjenja u ovoj disertaciji, gotovo je nemoguće proceniti unapred kakva će se zonalna raspodela energije u jedinjenju formirati. Međutim, ono što može da se izmeri je krajnji rezultat koji tačno govori do kakvih zonalnih formacija je došlo. Zgodna stvar kod ovakvih jedinjenja je što može da se dođe do neočekivano dobrih rezultata i novih optičkih svojstava koja nam jednostavnija jedinjenja ne mogu ponuditi.

Ova jedinjenja nude ogroman i neispitani potencijal za razvoj novih materijala sa karakteristikama koje do sada nisu postojale. Ono što je najvažnije u ovom radu je razvijanje materijala sa povoljnim optičkim karakteristikama. Za ispitivanje optičkih svojstava najpogodnije metode su fotoluminescentna spektroskopija i Ramanova spektroskopija. Fotoluminescentna spektroskopija nudi informacije o luminescentnim mogućnostima materijala pod uticajem neke optičke pobude. Često, ali ne uvek, ovo je dobar pokazatelj i za elektroluminescentne mogućnosti materijala.

Metodom fotoluminescentne spektroskopije opisuje se fenomen svetlosne emisije neke materije nakon apsorpcije fotona (elektromagnetskog zračenja) [55-57]. To je jedna od mnogih formi luminescencije (emisije svetlosti) i iniciran je fotopobudom (pobudom

fotonima). Pobuda uobičajeno biva praćena različitim periodima relaksacije, nakon kojih fotoni bivaju izračeni. Interval između apsorpcije i emisije može biti ekstremno kratak u opsezima reda femtosekundnog režima za emisije iz slobodnih nosilaca plazme u neorganskim poluprovodnicima. Ovo je vrlo nepovoljno u senzorskim primenama, jer se promene u tako kratkim intervalima mogu uočiti samo jako brzim i skupim spektrometrima i detektorima. Međutim, kod fosforescentnih procesa u molekularnim sistemima vreme relaksacije može da dostigne i do nekoliko milisekundi. Naravno, ni ovo vreme ne treba da bude predugo, jer će to usporiti ceo sistem za merenje i učiniti ga manje efikasnim. Direktno rečeno, fotoluminescencija pokazuje populaciju stanja povezanih sa energijama prelaza. Šema mogućih energetske stanja i prelaza (slika 3.) je slikovito prikazana na sledećem grafiku:



Slika 3. Skica energetske stanja i prelaza prilikom fotoluminescentne i Ramanove spektroskopije

Kao što se sa slike može primetiti, postoji relacija koja povezuje pobuđivanje, fotoluminescentne i Ramanove spektre [53]:

$$\hbar\omega_R = \hbar\omega_E - \hbar\omega_L. \quad (1)$$

Ramanova spektroskopija je rađena za pobudu od 514,5 nm, a znajući pobudu, fotoluminescencija se u cilju dokaza ove veze, može rekonstruisati iz formule, koja važi za ovu pobudu, dobijene numeričkim metodama:

$$col[A, nm] = [19436,65 - col[A, cm^{-1}]]/8065. \quad (2)$$

$Col[A, cm^{-1}]$ predstavlja skup vrednosti po x-osi u cm^{-1} dobijenih Ramanovom spektroskopijom iz kog se mogu proračunati vrednosti u nm, $col[A, nm]$. Ova formula važi isključivo za pobudu od 514,5 nm i za svaku drugu pobudu mora da se koristi druga formula.

Metodom Ramanove spektroskopije posmatraju se vibracione, rotacione i druge niskofrekvencijske režime u sistemu [55,56]. Ova metoda se zasniva na neelastičnom rasejanju i to Ramanovom rasejanju monohromatske svetlosti, obično pomoću lasera vidljive, bliske infracrvene ili bliske ultraljubičaste svetlosti. Laserska svetlost interaguje sa

molekularnim vibracijama, fononima ili drugim pobudama u sistemu, rezultujući promenom u emitujućoj energiji. Ovaj pomeraj energije daje informaciju o vibracionim režimima u sistemu. Infracrvena spektroskopija daje slične, ali komplementarne informacije u odnosu na Ramanovu spektroskopiju.

U ovom radu je prikazana čitava serija spektara fotoluminescencije materijala od najslabijih do onih sa izuzetno jakom fotoluminescencijom. Nakon dobijanja karakteristika, biće izvršeno fitovanje fotoluminescentnih karakteristika po Lorencovom modelu [59,60], s obzirom na Lorencovu prirodu fotoluminescentnih pikova. Formula za Lorencovu funkciju glasi:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2} \dots\dots\dots(3)$$

gde je y_0 konstanta, A je površina ispod Lorencove funkcije, w je širina Lorencove karakteristike na polovini maksimuma funkcije i x_c položaj maksimuma Lorencove funkcije u spektru. Razlaganje spektra na elementarne komponente koje se aproksimiraju Lorencovim funkcijama vrši se podešavanjem Lorencovih parametara sve dok se ne dobije fitovana kriva koja dovoljno dobro aproksimira spektar. Ova metoda pomaže u određivanju intenziteta vršnih vrednosti spektra kao i za određivanje njihove pozicije u opsegu talasnih dužina. Takođe može da odredi i na koji način (direktno ili odozgo) se formiraju određene linije prelaza elektrona (*transition lines*) u zavisnosti od energije pobudnih fotona.

4.3.1 Karakterizacija materijala

Iako postoji veliki broj analitičkih tehnika, postoje odlike zajedničke za sve njih [65]. Većina uključuje elektrone, fotone ili jone u pobudnom snopu koji udara u materijal koji se analizira. Snop interaguje sa materijalom na određeni način i u nekim tehnikama promene indukovane u snopu (promene u energiji, intenzitetu ili uglu) se nadziru nakon interakcije i izvode se potom analitičke informacije na osnovu ovih promena. Kod drugih tehnika, informacija koja služi za analiziranje dolazi pak od elektrona, fotona ili jona koji su izbijeni iz uzorka stimulacijom proizvedenom pobudnim snopom. U mnogim situacijama više povezanih procesa mogu da se dešavaju u manjoj ili većoj meri simultano, gde određena tehnika izdvaja samo jedan aspekt, na primer intenzitet apsorbovane incidentne svetlosti ili distribuciju kinetičke energije izbijenih elektrona.

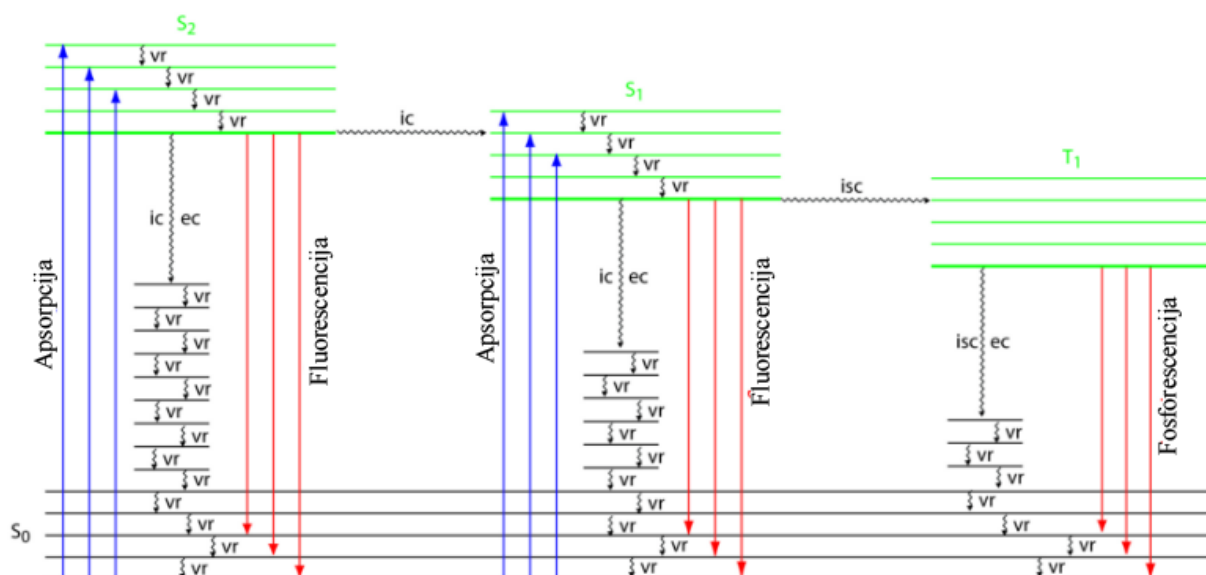
Koji tipovi informacija se dobijaju ovim tehnikama? Elementarna kompozicija je najosnovnija informacija praćena informacijom o hemijskom stanju, identifikaciji faze i utvrđivanju strukture (atomska struktura i raspored, međuatomska rastojanja u atomskim vezama i uglovi). Neophodno je poznavati kako sve to varira kao funkcija od dubine prodiranja u materijal ili uopšte prostorno kroz materijal. Mnoge tehnike su specijalizovane upravo da daju odgovore na ova pitanja u dimenzijama reda dela nanometra. Za površine, interfejse i tanke filmove postoji jako malo materijala za analizu, stoga postoji veliki broj metoda za mikroanalizu. U ovoj oblasti (mikroanaliza) često je neophodno identifikovati komponente u tragovima sa ekstremno malim koncentracijama (delovi jednog triliona u nekim slučajevima). U drugim slučajevima visok stepen tačnosti u merenju prisustva glavnih komponenata može da bude problem. Obično tehnike koje su dobre za identifikaciju materijala u tragovima (primesa) nisu dobre za tačnu kvantifikaciju glavnih komponenata. Najkompletnije analize zahtevaju upotrebu više tehnika, gde se izbor tehnika bazira na prirodi uzorka i željenoj informaciji.

4.3.2 Emisija vidljive i UV svetlosti, refleksija svetlosti i apsorpcija svetlosti

Postoje tri osnovne tehnike koje koriste vidljivu (i UV) svetlost za ispitivanje regiona čvrstih tela pri samoj njihovoj površini [65]. Kod dve od ovih tehnika, fotoluminescencije i modulaciona spektroskopije, koriste se elektronski prelazi između valentne i provodne zone koji su prouzrokovani pobudom incidentnom svetlošću. Modulaciona spektroskopija je specijalizovan način snimanja apsorpcionog spektra pri čemu se skenira talasna dužina incidentne svetlosti. Dobijeni spektar se snima fazno osetljivom detekcijom tako što se temperatura, električno polje ili naprezanje uzorka moduliše, poboljšavajući osetljivost na male spektralne promene. Fotoluminescencija, sa druge strane, posmatra emisioni spektar gde se elektroni pobuđeni incidentnom svetlošću vraćaju u niža energetska stanja. Treća tehnika je varijabilna ugaona spektroskopska elipsometrija. Ona uključuje merenja promena intenziteta polarizovane svetlosti reflektovane od mesta interakcije kao funkcije incidentne talasne dužine i ugla.

4.3.3 Fluorescencija i fosforescencija

Fotoluminescencija se deli u dve kategorije: fluorescenciju i fosforescenciju [55-57]. Za par elektrona koji zauzima isto osnovno stanje i suprotan spin kaže se da su u singlet spin stanju. Kada uzorak koji se analizira apsorbira UV ili vidljivi foton, jedan od njegovih valentnih elektrona pređe iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje uz očuvanje (konzervaciju) spina elektrona. Emisija fotona prilikom prelaza elektrona iz singlet pobuđenog stanja u singlet osnovno stanje (slika 5.), tj. prelaza između dva energetska nivoa pri čemu se zadržava spin, zove se fluorescencija. Verovatnoća fluorescencije je velika i prosečan životni vek elektrona u pobuđenom stanju je samo 10^{-5} - 10^{-8} s. Fluorescencija iščezava ubrzano od trenutka kada se izvor pobude ukloni.



Slika 4. Slika mogućih energetske prelaza

U nekim slučajevima, singlet pobuđena stanja se pretvaraju u triplet pobuđena stanja kod kojih spin više nije uparen sa osnovnim stanjem. Emisija prelaskom elektrona sa triplet pobuđenog stanja u singlet osnovno stanje (slika 4.), tj. prelaskom između dva energetska nivoa pri čemu se spin ne zadržava, zove se fosforescencija. S obzirom da vreme relaksacije fosforescencije traje od 10^{-4} - 10^4 s (u najvećem broju slučajeva, a nekad i duže), emitovanje svetlosti u ovom slučaju može da potraje dugo i nakon što se izvor pobude ukloni.

Da bi se razumelo u potpunosti poreklo fluorescencije i fosforescencije mora se razmotriti šta se dešava sa molekulom nakon apsorpcije fotona. Neka se pretpostavi da

molekul zauzima najniži vibracioni energetski nivo u svom osnovnom elektronskom stanju koje je obeleženo sa S_0 na slici 5. Apsorpcija fotona pobuđuje molekule na jedan od nekoliko vibracionih energetskih nivoa na prvom pobuđenom elektronskom stanju S_1 ili pak na drugom pobuđenom elektronskom stanju S_2 , gde su oba stanja singlet. Relaksacija na osnovno stanje javlja se putem više mehanizama, od kojih neki uključuju emisiju fotona dok kod drugih nema emitovanja fotona. Relaksacioni mehanizmi prikazani su na slici 5. Relaksaciona putanja sa najvećom verovatnoćom je ona sa najkraćim životnim vekom pobuđenog stanja.

4.3.3.1 „Fosfori“

„Fosfor“ je čvrst materijal koji emituje svetlost kada je izložen zračenju poput snopa UV svetlosti ili elektronskog snopa [55]. Stotine hiljada „fosfora“ su sintetizovane i svaki od njih ima karakterističnu boju emitovane svetlosti i vremenski period tokom kojeg se svetlost emituje nakon prestanka pobuđivanja. „Fosfori“ koji se pobuđuju elektroluminescencijom koriste se u proizvodnji svetlećih reklama i panela, televizijskih ekrana, kompjuterskih monitora i displeja na mobilnim telefonima. „Fosfori“ koji se pobuđuju UV, vidljivom ili IR svetlošću se koriste za pravljenje takozvanih fluorescentnih lampi koje se koriste za osvetljenje prostora (ulična ili kućna rasveta).

4.3.3.2 Deaktivacija bez emisije zračenja

Kada se molekul relaksira bez emitovanja fotona taj proces naziva se deaktivacija bez emisije zračenja [55-57]. Jedan primer deaktivacije bez izračivanja je vibraciona relaksacija, gde molekul u pobuđenom vibracionom energetskom nivou izgubi energiju pomeranjem na niži vibracioni energetski nivo unutar istog elektronskog stanja. Vibraciona relaksacija je veoma brza sa prosečnim životnim vekom manjim od 10^{-12} s. Zbog tolike efikasnosti vibracione relaksacije, molekul u jednom od viših vibracionih energetskih nivoa pobuđenog stanja brzo se vraća u najniži vibracioni energetski nivo pobuđenog stanja.

Još jedan oblik deaktivacije bez emitovanja zračenja je interna konverzija u kojoj molekul na najnižem vibracionom nivou pobuđenog stanja direktno pređe na viši vibracioni energetski nivo nižeg elektronskog stanja sa istim stanjem spina. Kombinacijom internih konverzija i vibracionih relaksacija, molekul u pobuđenom elektronskom stanju može da se vrati čak i u osnovno elektronsko stanje bez emitovanja fotona. Srodni oblik deaktivacije bez emitovanja zračenja je eksterna konverzija kod koje se višak energije prenosi na rastvor ili neku drugu komponentu matrice uzorka.

Poslednji oblik deaktivacije bez zračenja su intersistemski prelazi kod kojih molekul na najnižem vibracionom energetskom nivou pobuđenog elektronskog stanja prelazi na viši vibracioni energetski nivo nižeg elektronskog energetskog stanja različitog stanja spina. Intersistemski prelaz je prikazan na slici 5. između singlet pobuđenog stanja S_1 i triplet pobuđenog stanja T_1 .

4.3.3.3 Relaksacija fluorescencijom

Fluorescencija se javlja kada se molekul na najnižem vibracionom energetskom nivou pobuđenog stanja vrati na niže elektronsko energetsko stanje emitovanjem fotona[55-57]. Pošto se molekul vraća u osnovno stanje uvek najbržim mogućim mehanizmom, fluorescencija se može desiti samo ako je to efikasniji vid relaksacije nego što je kombinacija internih konverzija i vibracionih relaksacija.

Kvantitativni prikaz fluorescentne efikasnosti zove se fluorescentni kvantni udeo, Φ_f , koji je frakcija pobuđenog stanja molekula koji se vraćaju u osnovno stanje fluorescencijom. Fluorescentni kvantni udeo seže u vrednosti od 1, gde svaki molekul u pobuđenom stanju fluorescira, do vrednosti 0 gde se fluorescencija ne dešava uopšte. Intenzitet fluorescencije, I_f , proporcionalan je količini zračenja apsorbovanog od strane uzorka, $P_0 - P_T$ (P_0 – ukupno zračenje pobudnog izvora, P_T – transmitovano zračenje kroz uzorak) i formula glasi:

$$I_f = k\Phi_f(P_0 - P_T) \quad (4)$$

gde je k konstanta u koju je uračunata efikasnost sakupljanja i detekcije fluorescentne emisije.

Iz Birovog zakona je poznato:

$$P_T / P_0 = 10^{-\epsilon b C}, \quad (5)$$

gde je C koncentracija fluorescentnog materijala. Rešavanjem jednačine (2) po P_T , zamenom u jednačinu (1) i uprošćavanjem dobija se:

$$I_f = k\Phi_f P_0 (1 - 10^{-\epsilon b C}) \quad (6)$$

Ukoliko je $\epsilon b C < 0,01$, što je čest slučaj kada je koncentracija mala, jednačina (3) se pojednostavljuje:

$$I_f = 2.303 k\Phi_f \epsilon b C P_0 = k' P_0, \quad (7)$$

gde je k' kolekcija konstanti. Intenzitet fluorescentne emisije, dakle, raste sa porastom kvantne efikasnosti, incidentne snage pobudne svetlosti, molarne apsorptivnosti i koncentracije fluorescentnog materijala.

Fluorescencija se generalno posmatra kada je molekulska najniža energetska apsorpcija $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaz, iako i neki $n \rightarrow \pi^*$ prelazi pokazuju slabu fluorescenciju. Većina nesubstituisanih, neheterocikličnih aromatskih jedinjenja imaju značajne fluorescentne kvantne udele., iako i supstitucije na aromatskom prstenu mogu značajno da utiču na Φ_f . Na primer grupa koja povlači elektrone, poput NO_2 , smanjuje Φ_f , dok elektron-donorska grupa kao što je OH uvećava Φ_f . Na porast fluorescencije utiče i prisustvo aromatskih prstenastih sistema, kao i aromatskih molekula sa krutom planarnom strukturom.

Fluorescentni kvantni udeo molekula je takođe pod uticajem eksternih promenljivih, kao što su temperatura i eventualni rastvor u slučaju tečnih uzoraka. Povećanje temperature generalno smanjuje Φ_f , jer veći broj sudara između molekula i rastvora povećava eksternu konverziju. Smanjenje viskoznosti rastvora smanjuje Φ_f iz sličnih razloga. Za uzorke sa kiselom ili baznom funkcionalnom grupom, promena u pH vrednosti može promeniti strukturu uzorka, pa i fluorescentna svojstva.

4.3.3.4 Relaksacija fosforescencijom

Molekul u triplet najnižem vibracionom nivou elektronskog pobuđenog stanja relaksira se na osnovno stanje intersistemskim prelazom u singlet stanje ili eksternom konverzijom [55-57]. Fosforescencija se javlja kada se molekul relaksira emisijom fotona. Fosforescencija se javlja na raznim talasnim dužinama, od kojih su sve na nižim energijama od molekulskog apsorpcionog opsega. Intenzitet fosforescencije, I_p , dat je jednačinom sličnom fluorescenciji:

$$I_p = 2.303k\Phi_p \epsilon bCP_0 = k'P_0, \quad (5)$$

gde je Φ_p fosforescentni kvantni udeo.

Fosforescencija je najznačajnija kod molekula sa $n \rightarrow \pi^*$ prelazima koji imaju veću verovatnoću za intersistemske prelaze nego $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazi. Na primer, fosforescencija se događa kod aromatskih molekula koji sadrže karbonil grupe ($C=O$) i heteroatome (atome koji su u organskom jedinjenju zamenili C atom negde u glavnom delu odnosno „kičmi“ jedinjenja). Aromatska jedinjenja koja sadrže halide (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , At^-) takođe imaju veliku efikasnost fosforescencije. Generalno porast fosforescencije korespondira smanjenju fluorescencije.

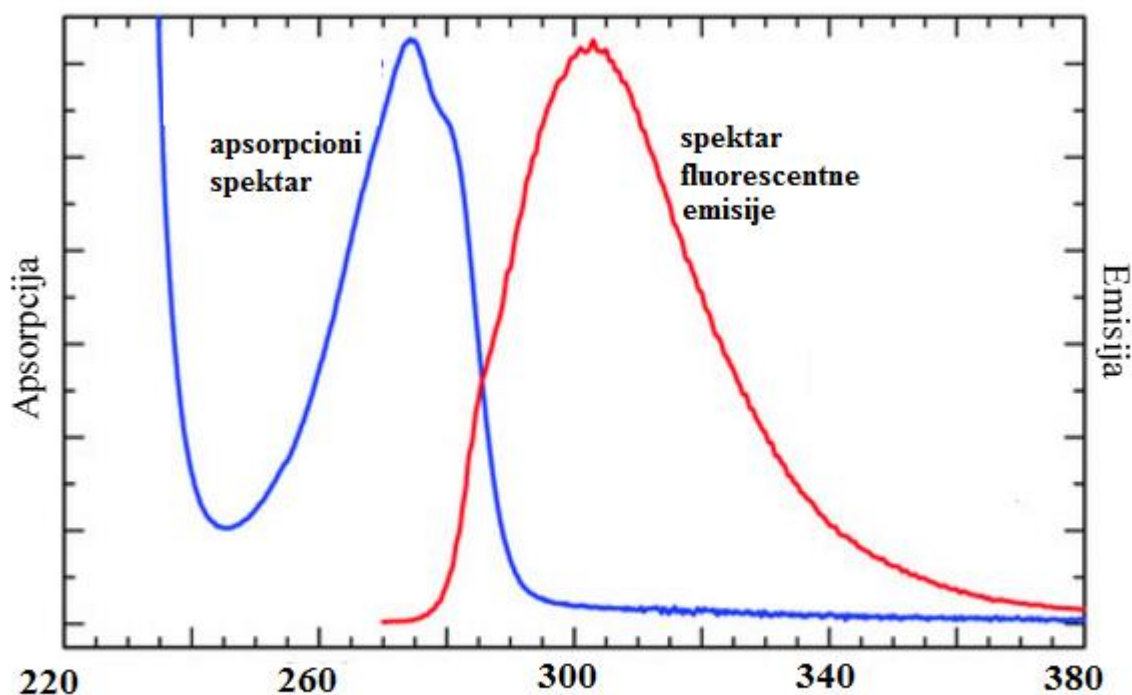
Zbog dugog prosečnog vremena života fosforescencije, od 10^{-4} - 10^4 s, fosforescentni kvantni udeo je obično prilično mali. Pобољшanja u Φ_p realizovana su smanjenjem efikasnosti eksterne konverzije. Ovo se može postići na više načina, smanjenjem temperature, korišćenjem viskoznijeg rastvora, nanošenjem uzorka na čvrsti supstrat ili zarobljavanjem molekula u rastvoru.

4.3.3.5 Pobudni i emitujući spektar

Fotoluminescentni spektar se snima mereći intenzitet emitovane radijacije kao funkcije ili od pobudne talasne dužine ili emisije talasne dužine [55-57]. Pobudni spektar se dobija snimanjem emisije na fiksiranoj talasnoj dužini dok se pobudna talasna dužina menja. Nakon korekcije promena u intenzitetu izvora i u odzivu detektora, pobudni spektar uzorka je

gotovo identičan spektru apsorpcije. Spektar pobude pruža pogodne informacije za selektovanje najbolje talasne dužine za kvantitativnu i kvalitativnu analizu.

U emisionom spektru fiksirana talasna dužina se koristi za pobudu uzorka, a intenzitet emitovanog zračenja se snima kao funkcija talasne dužine. Iako molekul ima samo jedan pobudni spektar, on ima dva emisiona spektra, jedan za fluorescenciju i jedan za fosforescenciju. Slika 5. [57] prikazuje UV apsorpcioni spektar i UV fluorescentni emisioni spektar jednog jedinjenja gde se može videti njihov odnos i uporediti njihove karakteristike.



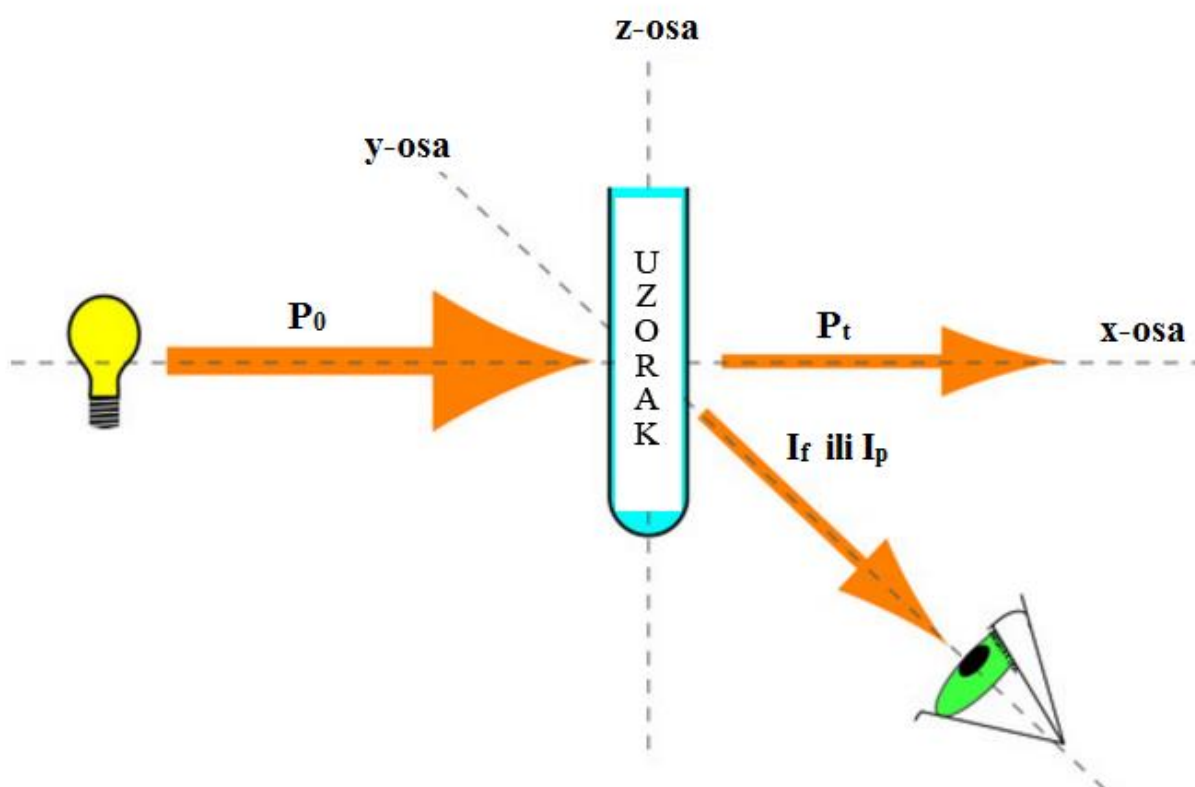
Slika 5. Primer spektara apsorpcije i luminescencije

4.3.3.6 Instrumentacija – fluorescencija i fosforescencija

Osnovni instrumenti za potrebe snimanja fluorescencije i fosforescencije su:

- izvor svetlosti, bira se uzak opseg zračenja
- detektor, on je kao izvor svetlosti isti kao i detektor koji se koristi kod apsorpcione spektroskopije

Najvažnija razlika tehnike za merenje fluorescencije i fosforescencije u odnosu na tehnike merenja apsorpcije i transmisije je što za razliku od potonjih, detektor ne sme ni slučajno biti smešten direktno sa suprotne strane uzorka u odnosu na izvor pobude. Slika 6. prikazuje zašto je to slučaj. Ako postavimo detektor duž ose izvora, on će primiti i transmitovano zračenje pobudnog izvora i fluorescenciju i fosforescenciju. Zato se umesto toga, detektor rotira i postavlja pod 90° u odnosu na izvor.

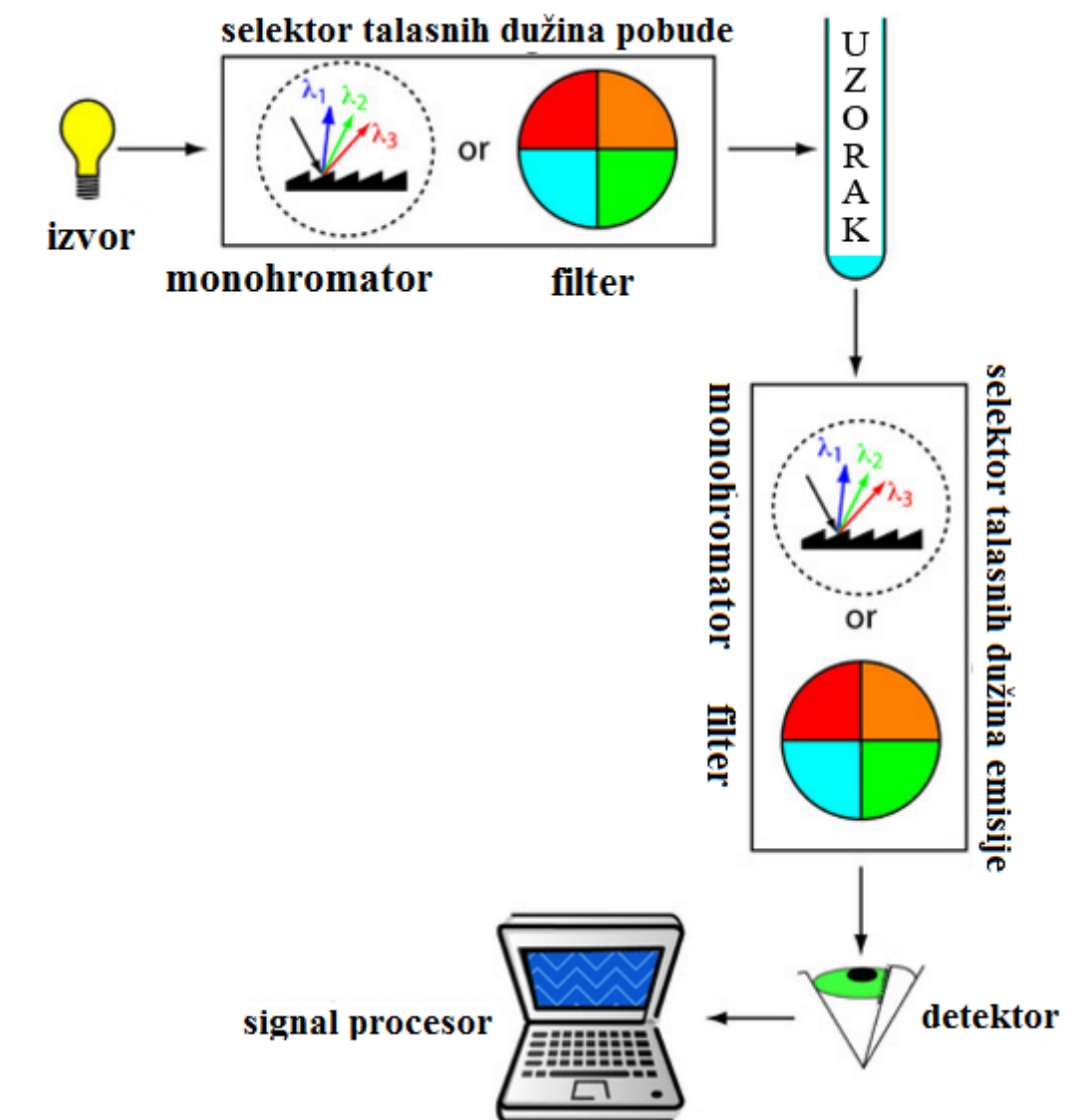


Slika 6. Eksperimentalna postavka za merenje fluorescencije i fosforescencije

4.3.3.7 Instrumenti za merenje fluorescencije

Slika 7. prikazuje osnovni dizajn instrumenta za merenje fluorescencije, koji uključuje dva selektora talasne dužine, jedan za selektovanje pobudne talasne dužine izvora i jedan za selektovanje emisione talasne dužine uzorka. U fluorimetru su pobudne i emisione talasne dužine selektovane koristeći apsorpcione ili interferencijske filtere. Ukoliko se monohromator koristi za selekciju pobudnih i emisionih talasnih dužina, instrument se zove spektrofluorimetar. Obe eksperimentalne postavke su odgovarajuća za dobijanje

kvantitativnih rezultata, međutim samo spektrofлуориметар може да се користи за снимање побудног i емисионог спектра.

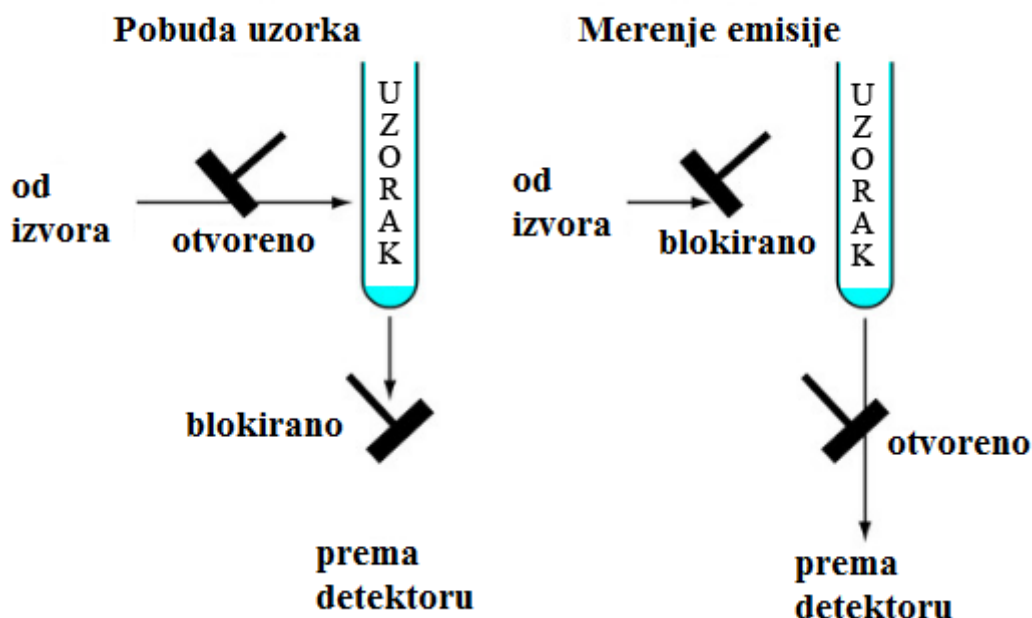


Slika 7. Merenje fluorescencije

Kod molekularne fluorescencije ćelije u koje se stavljaju uzorci su slične onima koje se koriste kod molekularne apsorpcije. Moguća je i adaptacija za daljinsko snimanje koristeći fiber-optička vlakna.

4.3.3.8 Instrumenti za merenje fosforescencije

Instrumentacija za molekularnu fosforescenciju mora da napravi razliku između fosforescencije i fluorescencije. S obzirom da je vreme života fluorescencije kraće, razdvajanje se lako postiže ubacivanjem kašnjenja između trenutka pobude uzorka i trenutka merenja emisije. Slika 8. prikazuje kako dva čopera u kontrafazi mogu da blokiraju da emisija dopre do detektora dok se uzorak pobuđuje i da spreče zračenje izvora dok se vrši merenje fosforescentne emisije.



Slika 8. Merenje fosforescencije

4.3.4 Elektroluminescencija

Elektroluminescencija je proizvodnje svetlosti protokom elektrona unutar pojedinih kristala [66,67]. Elektroluminescencija je jedan od retkih slučajeva gde se dešava direktna konverzija električne energije u vidljivu svetlost bez generisanja toplote, što se recimo dešava kod užarenih lampi (sijalica sa žaruljom).

Razlikuju se dva mehanizma koji mogu da proizvedu elektroluminescenciju u kristalima:

- Čisti ili intrinzički
- Injekcijom naelektrisanja.

Glavna razlika između ova dva mehanizma je što kod prvog nikakva struja ne prolazi kroz „fosfor“ (elektroluminescentni materijal), dok kod drugog do javljanja luminescencije dolazi prilikom prolaska električne struje kroz materijal.

Kod intrinzičke elektroluminescencije, termalna aktivacija i električno polje oslobađaju elektrone iz atoma (sa donorskih energetske nivoa) u provodnu zonu. Mnogi od ovih provodnih elektrona se ubrzavaju poljem sve dok ne uđu u koliziju sa luminescentnim centrima, jonizirajući ih (izbijajući elektrone iz njihovih atoma). Svetlost se emituje kada se elektron potom rekombinuje sa jonizovanim atomskim centrom. S obzirom da ovaj efekat nestaje vremenom kada se primenjuje konstantni (jednosmerni) napon, potrebno je koristiti promenljivi napon za stvaranje održive emisije svetlosti.

Elektroluminescencija može isto tako rezultovati kao proizvod injekcije naelektrisanja kad kontakti napravljeni između elektroda i kristalnih materijala proizvode protok elektrona i šupljina (ekstrakciju elektrona) ili kada se primeni napon na p-n spoj što proizvodi protok struje. U oba slučaja, elektroni gube energiju kada se rekombinuju sa centrima ili šupljinama što je potom praćeno emisijom svetlosti.

4.3.5 Ramanovo rasejanje

Ramanovo rasejanje se dešava kada svetlost interaguje sa molekularnim vibracijama [55,56]. Ovaj proces je nazvan je po njegovom pronalazaču, indijskom fizičaru Čandrašekara Venkata Ramanu (1888-1970). On je dobio Nobelovu nagradu 1930. godine za ovo svoje veliko otkriće. Ovo je slično šire poznatoj infracrvenoj apsorpcionoj spektroskopiji, međutim važe drugačija pravila. Promena u molekularnoj polarizabilnosti (Polarizabilnost je sposobnost brzog formiranja dipola) je neophodna tokom vibracija da bi se Ramanov efekat desio. U Ramanovom spektru će se videti vibracije koje nisu vidljive u infracrvenom spektru i obrnuto, zbog različitih pravila selekcije. Na primer, Ramanova spektroskopija je superiorna

metoda za ispitivanje ugljeničnih atoma koji čine strukturu dijamanta za razliku od infracrvene apsorpcione spektroskopije.

Prvi korak u proizvodnji Ramanovog spektra je ozračivanje uzorka monohromatskim svetlosnim efektom, kao što je laser. Veći deo svetlosti koja se raseje ima nepromenjenu energiju (Rejljevo rasejanje). Mala frakcija svetlosti (reda jednog desetomilionitog dela) gubi ili dobija energiju (Ramanovo rasejanje). Ovaj Ramanov pomeraj se javlja jer fotoni („čestice“ svetlosti) razmenjuju deo svoje energije sa molekularnim vibracijama u materijalu. Ukoliko svetlost izgubi energiju prilikom Ramanovog rasejanja rasejanje ona dobija status Stoksove svetlosti. Ukoliko svetlost dobije energiju Ramanovim rasejanjem ona dobija status anti-Stoksove svetlosti. Anti-Stoksova Ramanova svetlost se retko koristi, jer je manjeg intenziteta od Stoksove, međutim ona zaista može da predstavlja validnu ekvivalentnu vibracionu informaciju o molekulu. Promena u energiji zavisi od frekvencije vibracija molekula. Ukoliko je vibracija veoma brza (visoka frekvencija) – npr. kod teških atoma koji se drže zajedno slabim vezama – promena energije je mala.

4.3.5.1 Fotoluminescencija i Ramanovo rasejanje

Kada se uzorak materijala ozrači, mogu da se pojave i Ramanovo rasejanje i fotoluminescencija. Ova druga pojava može biti mnogo puta jača nego prva i može da ugrozi uspešnost Ramanove analize. Fotoluminescencija obuhvata fluorescentne i fosforescentne procese i potiče od apsorpcionih/emisionih procesa između različitih elektronskih energetskih nivoa u materijalu. Količina i tip fotoluminescencije zavisi od vrste materijala koji se ispituje i talasne dužine lasera koji se koristi. Neželjena interferencija fluorescencije se može izbeći korišćenjem lasera odgovarajuće talasne dužine.

Ponekad su fotoluminescentni opsezi snažni i široki, te mogu da zamaskiraju informacije o Ramanovom rasejanju. Ovo se može izbeći koristeći drugu talasnu dužinu pobudnog lasera. Ovo može da udalji Ramanove opsege od vršne vrednosti fotoluminescentne emisije, pa čak može i da se izbegne stvaranje fotoluminescencije u potpunosti.

4.3.5.2 Prostorna rezolucija

Kod tačkastog Ramanovog mapiranja prostorna rezolucija se određuje kombinacijom veličine tačke osvetljenja laserom i razmaka između uzastopnih tačaka ispitivanja. Veličina tačke osvetljenja je funkcija uvećanja objektivom i talasne dužine svetlosti lasera. Veće uvećanje i kraće talasne dužine proizvode manje tačke osvetljenja laserom. Razmak između uzastopnih tačaka ispitivanja uzorka je funkcija najmanjeg koraka pomeranja podloge. Idealno bi podloge trebale da mogu da omoguće veliki opseg pomeranja, a da pritom veličina koraka bude i do 100 nm, što je manje od najmanje korišćene veličine tačke osvetljenja. Kod Ramanovog fotografisanja prostorna rezolucija određena je uvećanjem koje pruža optika sistema i veličinom elemenata u detektoru. Zbog talasne prirode svetlosti ovde je rezolucija ograničena na nešto malo ispod jednog mikrometra.

4.3.5.3 Ramanovi spektrometri

Ovi sistemi sastoje se od:

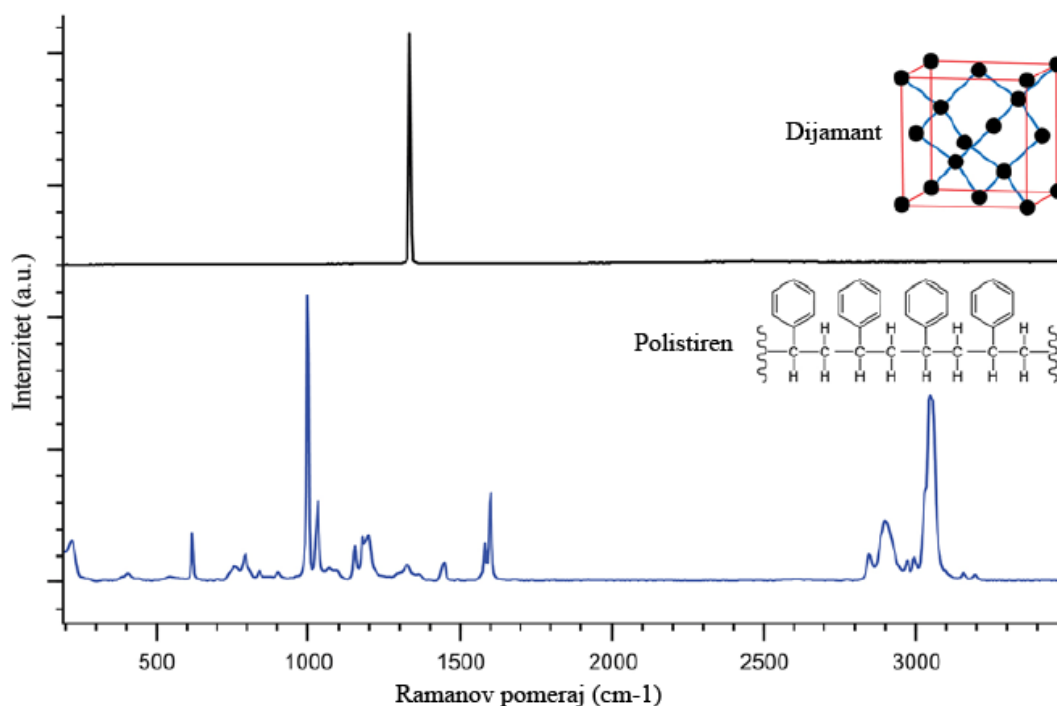
- jednog ili više jednobojnih svetlosnih izvora (lasera)
- sočiva (kako za fokusiranje svetlosti na uzorak, tako i za prikupljanje rasejane svetlosti)
- filtera (prečišćavaju reflektovanu i rasejanu svetlost tako da se samo Ramanova svetlost prikuplja)
- komponente za razlaganje svetlosti na njene sastavne boje (obično je to difrakciona rešetka ili prizma)
- veoma osetljiv detektor (za detekciju slabe svetlosti)
- računarski uređaj za kontrolu celokupnog sistema, prikaz spektra i analizu informacija

Ramanovo rasejanje pruža značajne prednosti u istraživanju materijala naspram analitičkih tehnika, poput zračenja X-zracima ili posmatranja kako materijal apsorbuje svetlost (npr. infracrvena apsorpcija ili ultraljubičasta apsorpcija). Ramanova spektroskopija otkriva hemijsku i strukturnu kompoziciju uzoraka. Generalno, svi materijali proizvode Ramanove spektre, sa izuzetkom čistih metala.

4.3.5.4 Tumačenje Ramanovog opsega

Lako je razumeti Ramanov spektar kristala sa pravilnim nizom identičnih atoma koji su svi u istoj konfiguraciji (kao što su atomi ugljenika u dijamantu). U ovim slučajevima, obično se vidi samo jedan dominantni Ramanov opseg (jer postoji samo jedno molekulsko okruženje u kristalu). Sa druge strane, Ramanov spektar na primer polistirena mnogo je kompleksniji, jer je molekul manje simetričan i osim atoma ugljenika ima i atome vodonika. Osim toga, postoje i različite veze koje povezuju atome.

Frekvencije vibracija zavise od masa atoma koji su uključeni i snage veza među njima. Teški atomi i slabe veze imaju male Ramanove pomeraje. Laki atomi i jake veze imaju velike Ramanove pomeraje. Može se na slici 9. uočiti visokofrekventna vibracija ugljovodonične (C-H) veze u polistirenskom spektru na oko 3000 cm^{-1} . Niskofrekvencijske vibracije veze ugljenik-ugljenik (C-C) dešavaju se negde na 800 cm^{-1} . C-H vibracije se nalaze na višoj frekvenciji od C-C vibracija, jer je vodonik lakši od ugljenika. Takođe se vide i vibracije atoma ugljenika vezanih jakom dvostrukom vezom (C=C) na oko 1600 cm^{-1} . Ovo se nalazi na višoj frekvenciji nego za jednostruku vezu atoma ugljenika, jer je jednostruka veza mnogo slabija.



Slika 9. Primer Ramanovih spektara poznatih jedinjenja

Moguće je videti i mnogo suptilnije efekte ukoliko se spektri istraže malo detaljnije. Snaga veze takođe utiče i na količinu vibracija. Na primer, C-H vibracije kod polistirena javljaju se u dva opsega, na oko 2900 cm^{-1} i na oko 3050 cm^{-1} . Ugljenici iz prvog opsega su deo ugljeničnih lanaca (alifatski), dok su ugljenici iz drugog opsega deo ugljeničnih prstenova (aromatski). Vibracije kompleksnih molekula se mogu posmatrati kao veliki broj prostih dvoatomskih vibracija. Međutim puno bogatstvo Ramanovih spektara moguće je razumeti jedino uzimajući u obzir i vibracije većih grupa atoma (kao što je širenje i skupljanje ili drugim rečima „disanje“ aromatskih ugljeničnih prstenova koji se javljaju na 1000 cm^{-1} kod polistirena).

Takođe je moguće ispitivati i Ramanove opsege sa niskim (malim) Ramanovim pomacima, ispod 100 cm^{-1} . Oni potiču od veoma teških atoma ili vibracija široke prostiranja, kao što su vibracije na nivou cele kristalne rešetke.

Spektri su jedinstveni za svako pojedinačno jedinjenje, što omogućava njegovu identifikaciju. Važno je primetiti da iako je potpuno razumevanje vibracionih modova važno, retko postoji potreba da se razume svaki detalj, s obzirom da postoji baza podataka referentnih spektara koja može da posluži za identifikaciju.

5 Rezultati istraživanja i diskusija rezultata

U ovom poglavlju prikazani su i diskutovani eksperimentalni rezultati merenja fotoluminescencije organometalnih jedinjenja koji sadrže PLAG i metalne jone kobalta, bakra i cinka. Dobijeni spektri su potom razbijeni na elementarne prelaze elektrona po Lorencovom modelu. Jedinjenje sa najvećom izmerenom fotoluminescencijom, $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$, potom je upoređeno sa fotoluminescencijom poznatog jedinjenja koje se koristi u tehnologiji OLED naprava. Napravljen je i kratak osvrt na Ramanove spektre. Na kraju su navedene I/U (strujno-naponske) i L/U (sjajnost-napon) karakteristike OLED sijalice koja je napravljena koristeći jedinjenje sa $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$. Nije bilo moguće umešati $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ sa nekim od poluprovodničkih polimera dostupnih u laboratoriji, te se stoga odustalo od ideje da $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ bude iskorišćen kao emitujući sloj u OLED napravi. Pristupilo se novoj ideji, a to je da se $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ iskoristi kao sloj za poboljšanje injekcije elektrona što je dalo izrazito dobre rezultate koji su takođe prikazani u ovom poglavlju. Osim toga, upoređena je dobijena OLED naprava sa slojem za poboljšanje injekcije elektrona sa OLED napravom bez ovog sloja. Najbolji rezultati dobijeni su nakon primene zagrevanja na celu OLED napravu. Uključivanje $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ između emisionog sloja i katodnog priključka rezultovalo je sijalicama sa većom sjajnošću, značajnim poboljšanjem efikasnosti luminescencije i nižim naponom paljenja i radnim naponom.

5.1 Organometalna jedinjenja kobalta, bakra i PLAG organskog liganda

Obrađena je fotoluminescencija kompleksa prelaznih metala sa piridoksalaminogvanidinom (PLAG), konkretno jedinjenja sa hemijskim formulama $[\text{Co}(\text{PLAG}-2\text{H})(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ (kompleks 1, bruto formula: $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_6\text{Co}$), $[\text{Cu}(\text{PLAG}-\text{H})\text{N}_3]$ (kompleks 2, bruto formula: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_2\text{Cu}$) i $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{MeOH}](\text{NO}_3)_2$ (kompleks 3, bruto formula: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}_9\text{Cu}$) [26,28]. Ova hemijska jedinjenja su testirana koristeći fotoluminescentnu spektroskopiju laserskom pobudom na talasnim dužinama svetlosti od 325 nm, 458 nm i 488 nm. Takođe su izvedena i merenja koristeći Ramanovu spektroskopiju laserskom pobudom na frekvencijama svetlosti lasera od 458 nm i 488 nm. Spektri fotoluminescencije i Ramanovi spektri su izmereni i diskutovani za sva tri dobijena

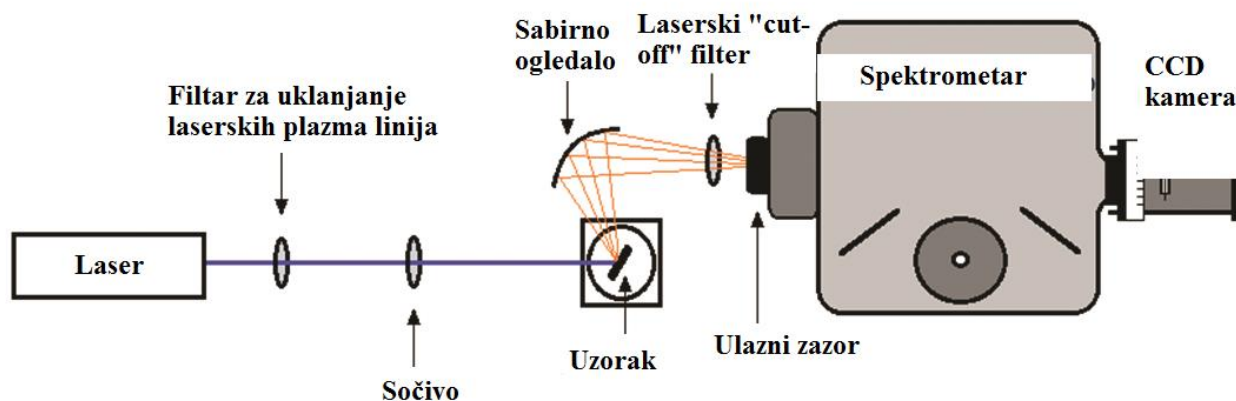
jedinjenja. Pozicije vršnih vrednosti i njihovi intenziteti su određeni koristeći Lorencov model (*Lorentzian multipeak*). Rezultati pokazuju da kompleks 1 daje značajno (za oko 2 do 3 reda veličine intenziteta svetlosti) snažniju fotoluminescenciju u odnosu na druga dva analizirana kompleksa. Šema sa energetske nivoima i prelazima je ponuđena za objašnjenje dobijenih eksperimentalnih rezultata.

5.1.1 Eksperimentalna postavka

Kompleksi su sintetizovani u formi monokristala koji je kasnije usitnjen i pretvoren na taj način u prah. Nakon toga, napravljene su male tablete izlažući prahove pritisku prese od 0,25-2,5 GPa, u zavisnosti od potrebe za svaki uzorak materijala pojedinačno. Dimenzije tableta su bile 5 mm u prečniku, dok debljina uzoraka nije bila važna za rezultate koji se dobijaju koristeći ovu eksperimentalnu postavku.

Za snimanje spektra upotrebljeni su monohromatori (tip: 320 iHR, proizvođač: *Horiba Jobin Yvon* i tip: U-1000, proizvođač: *Horiba Jobin Yvon*). Širina monohromatorskog ulaznog proreza bila je 1000 μm , vreme izlaganja zračenju je bilo podešeno na 5 sekundi. CCD je bio podešen tako da sumira elektrone pobudjene u svaka dva uzastopna piksela. Na ovaj način se poboljšava odnos signala i šuma na štetu prostorne rezolucije.

Za detekciju signala u eksperimentalnoj postavci sa laserskim izvorom na talasnoj dužini od 325 nm korišćen je detektor baziran na CCD senzoru (tip: *Synapse*, proizvođač: *Horiba Jobin Yvon*), dok je za preostale eksperimentalne postavke korišćen fotomultiplikator umesto CCD (slika 10.).



Slika 10. Eksperimentalna postavka za merenje fotoluminescencije

Izlazna laserska snaga je bila 15 mW za HeCd laser na talasnoj dužini zračenja od 325 nm u kontinualnom režimu rada. Dok je za ostala merenja korišćen safirni laser izlazne snage od 2 mW takođe u kontinulanoj režimu rada niske snage.

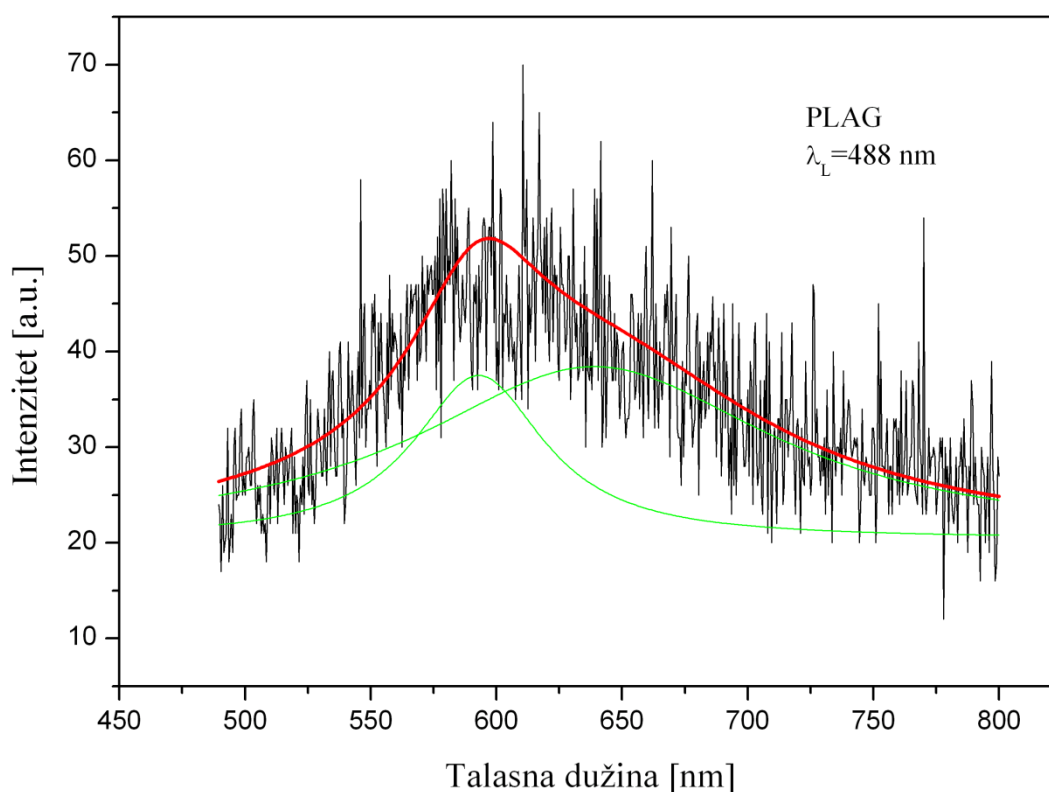
Mora se napomenuti da se ne mogu porediti intenzitet spektara dobijenih pomoću različitih lasera. Zaključak o oceni jačine fotoluminescencije se izvodi empirijski, na osnovu iskustva. Osim intenziteta laserske svetlosti, spektar fotoluminescencije zavisi od vremena akvizicije izmerenih vrednosti, širine proreza, efikasnosti difrakcionih rešetki, vrste i karakteristika detektora i drugih optičkih komponenti korišćenih za prikupljanje fotoluminescentne svetlosti, kao što su sočiva, ogledala, njihov ugao u odnosu na uzorak itd. Međutim moguće je uporediti intenzitete fotoluminescencije dobijene uz pomoć istih eksperimentalnih postavki. Merenja sa istim uzorcima su ponovljena za različite laserske izvore isključivo u cilju kvalitativnog upoređivanja i provere i potvrde dobijenih rezultata.

5.1.2 Rezultati merenja fotoluminescencije i diskusija

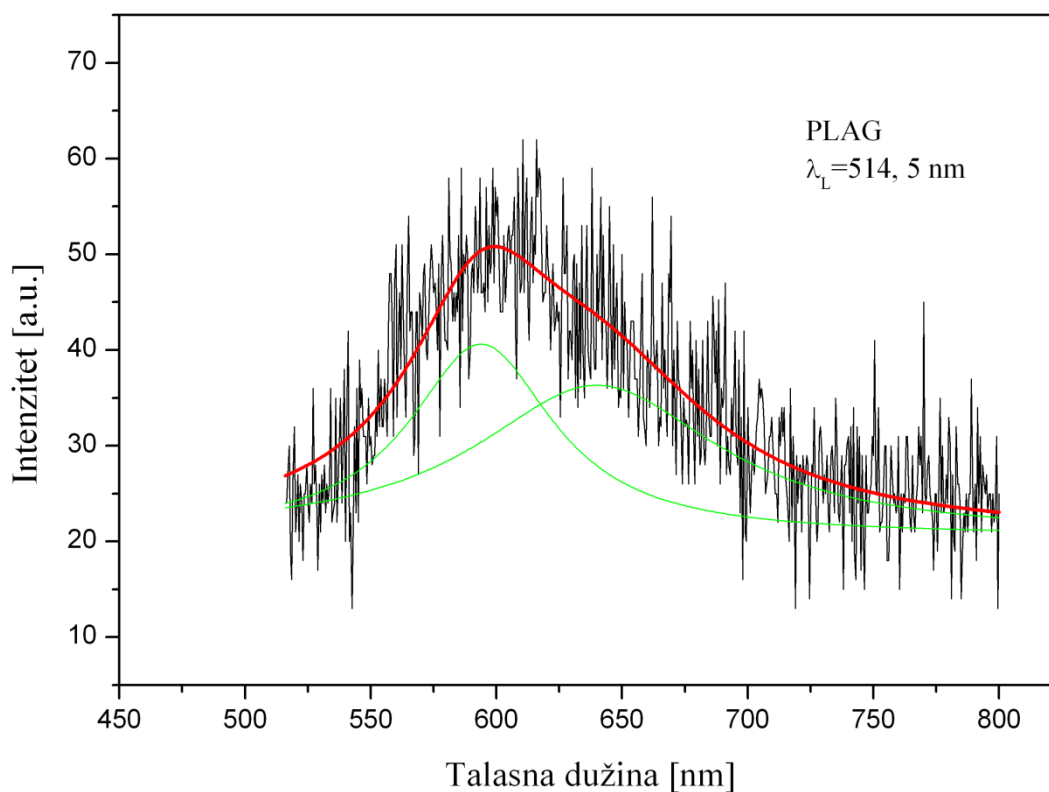
Za analizu su korišćeni različiti grafici bazirani na merenju spektara luminescencije. Za svaki materijal, jedno do dva merenja su izvršena, za jednu do dve različite talasne dužine laserskog pobudnog zračenja, u zavisnosti od neophodnosti za izvođenje zaključaka o spektru. Merenja su izvršena za sledeće talasne dužine pobudnog zračenja: 325, 458 i 488 nm. Za eksperimentalnu postavku sa laserom talasne dužine od 325 nm, postojao je jedan dodatni efekat koji nije bio prisutan u drugim postavkama. Zove se "wood" efekat i javlja se na frekvencijama između 643 i 704 nm. Pojavljuje se kao veliki nagli oštri pad intenziteta svetlosti fotoluminescencije na prethodno navedenom opsegu frekvencija. Ovaj pad je zapravo prouzrokovan nesavršenostima eksperimentalne postavke za sistem sa laserom na talasnoj dužini od 325 nm. Takođe spektar nakon vrednosti talasne dužine od 704 nm je malo veći po intenzitetu od očekivanog. Očekivani oblik optičkog spektra ima karakteristiku koja se može interpretirati Lorencovim modelom i intuitivno je prikazan na slikama 11, 12, 13, 14, 15, 16 i 17. pokazujući koji oblik karakteristike je očekivan (aproksimativno). Isti problem („wood“ efekat) nastajao je za sve ispitivane materijale za eksperimentalnu postavku sa

laserom na talasnoj dužini od 325 nm. Ovo je dokaz da je postojala sistematska greška koja nije posledica optičkih karakteristika ispitivanog materijala, već posledica ograničenja opreme korišćene u eksperimentu.

Spektar fotoluminescencije liganda (PLAG) je snimljen zasebno. Dva merenja su urađena u cilju verifikacije dobijenih rezultata. Verifikacija je bila neophodna zbog veoma niskog odnosa signala i šuma za materijale niske fotoluminescencije. Merna nesigurnost (MN) za ova merenja je bila oko ± 10 a.u. (a.u.=apsolutna jedinica). Prvo je PLAG pobuđen koristeći laserski izvor na talasnoj dužini od 488 nm (slika 11.). Intenziteti vršnih vrednosti spectra dobijenih ovde bili su 37 i 38 a.u, dok su vrednosti talasnih dužina vršnih vrednosti bile na 593 nm (2,09 eV) i na 637 nm (1,94 eV), respektivno. U drugom slučaju, laserski izvor od 514.5 nm je korišćen (slika 12.). Talasne dužine vršnih vrednosti spectra bile su slične prethodnim rezultatima, na 594 nm (2,09 eV) i na 638 nm (1,94 eV), dok su intenziteti vršnih vrednosti bili 40 i 36 a.u, respektivno.



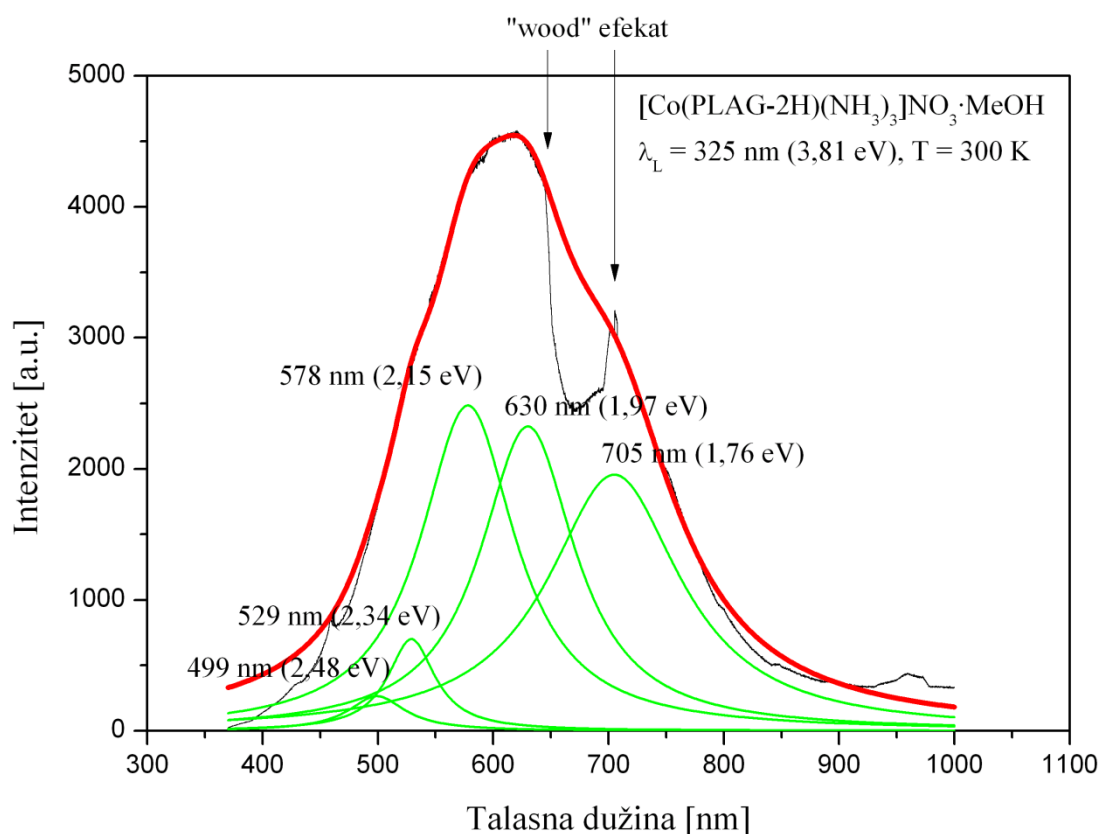
Slika 11. Spektar fotoluminescencije PLAG jedinjenja pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 488 nm



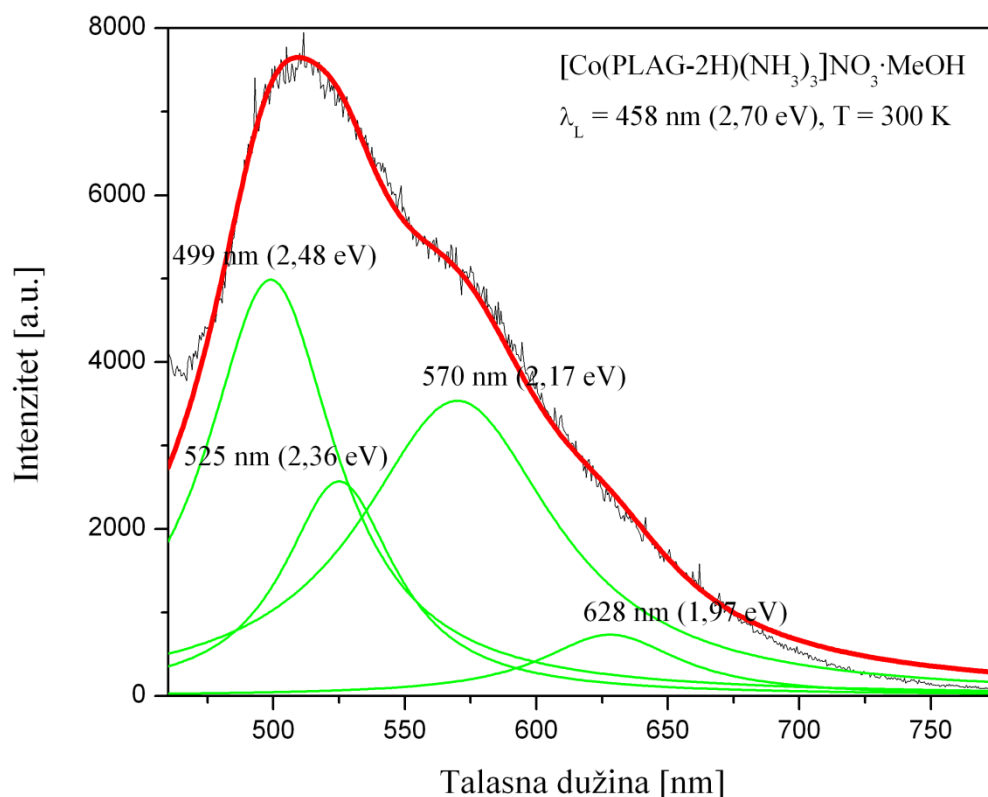
Slika 12. Spektar fotoluminescencije PLAG jedinjenja pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 514,5 nm

U sledećoj grupi grafika prikazana je karakteristika kompleksa 1. Nakon fitovanja karakteristike po Lorencovom modelu, moguće je prepoznati 5 optičkih pikova spektra fotoluminescencije ovog kompleksa. Koristeći eksperimentalnu postavku sa laserskim izvorom talasne dužine 325 nm ($MN = \pm 18$ a.u.) mogu se detektovati vrednosti pikova od 270, 701, 2482, 2321 i 1965 a.u. na vrednostima talasnih dužina od 499 nm (2,48 eV), 529 nm (2,34 eV), 578 nm (2,15 eV), 630 nm (1,97 eV) i 705 nm (1,76 eV), respektivno (slika 13.). Ovaj kompleks pokazuje ekstremno snažnu fotoluminescenciju u poređenju sa drugim ispitanim jedinjenjima. Slični rezultati mogu se dobiti koristeći eksperimentalnu postavku sa laserskim izvorom talasne dužine zračenja od 458 nm ($MN = \pm 170$ a.u.). Ovaj put, samo 4 pika su uočljiva. Vrednosti talasnih dužina pikova bile su u ovom slučaju 499 nm

(2,48 eV), 525 nm (2,36 eV), 570 nm (2,17 eV) i 628 nm (1,97 eV), respektivno (slika 14.). Intenziteti pikova su bili na vrednostima od 4981, 2561, 3533 i 737 a.u. respektivno. Poređenje dva grafika pokazuje pojavu malih razlika. Pikovi na 2,34 eV i 2,36 eV su isti. Pripadaju istoj liniji prelaza, ali se mala razlika javlja zbog mehanizama koji dovode do formiranja fotoluminescentnih stanja. Za veće pobude, stanja se formiraju „odozgo“ preko virtuelnih stanja, dok se pri nižim pobudama fotoluminescentna stanja formiraju direktnim prelazom iz osnovnog stanja u fotoluminescentno. Ova činjenica se može primeniti i na prelaze na 2,15 eV i 2,17 eV. Vrednosti linija prelaza mogu se napisati i kao $2,16 \pm 0,01$ eV, što je dovoljno tačan rezultat.

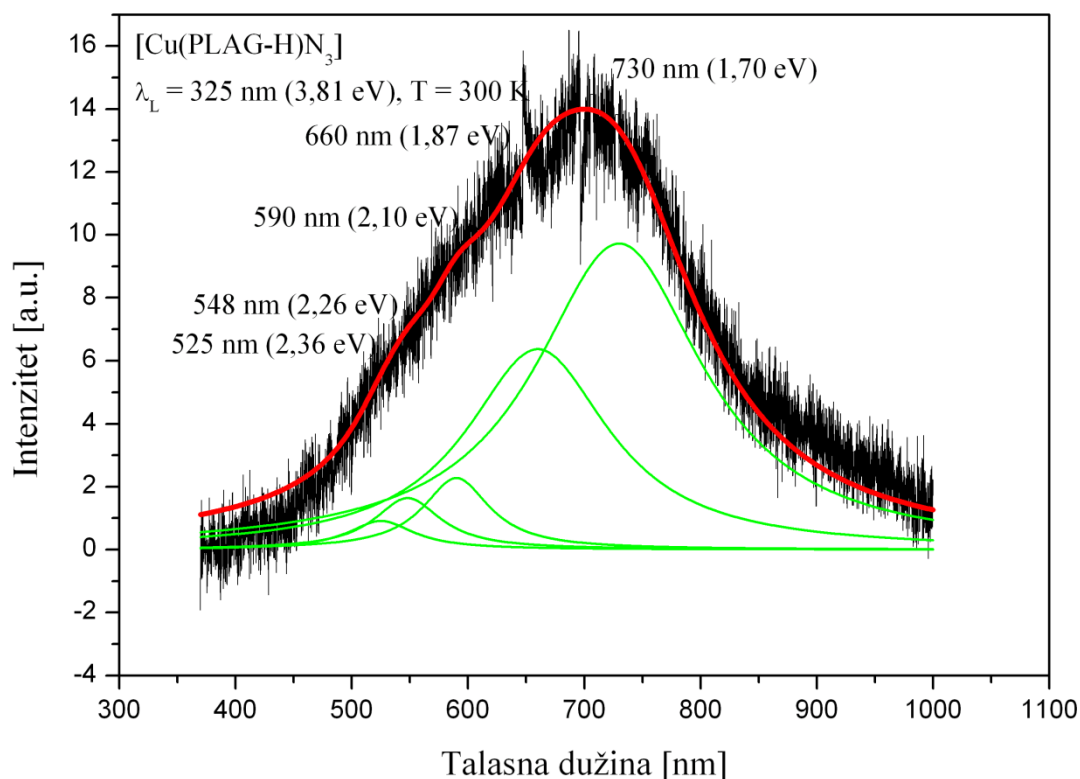


Slika 13. Spektar fotoluminescencije kompleksa 1 pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 325 nm



Slika 14. Spektar fotoluminescencije kompleksa 1 pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 488 nm

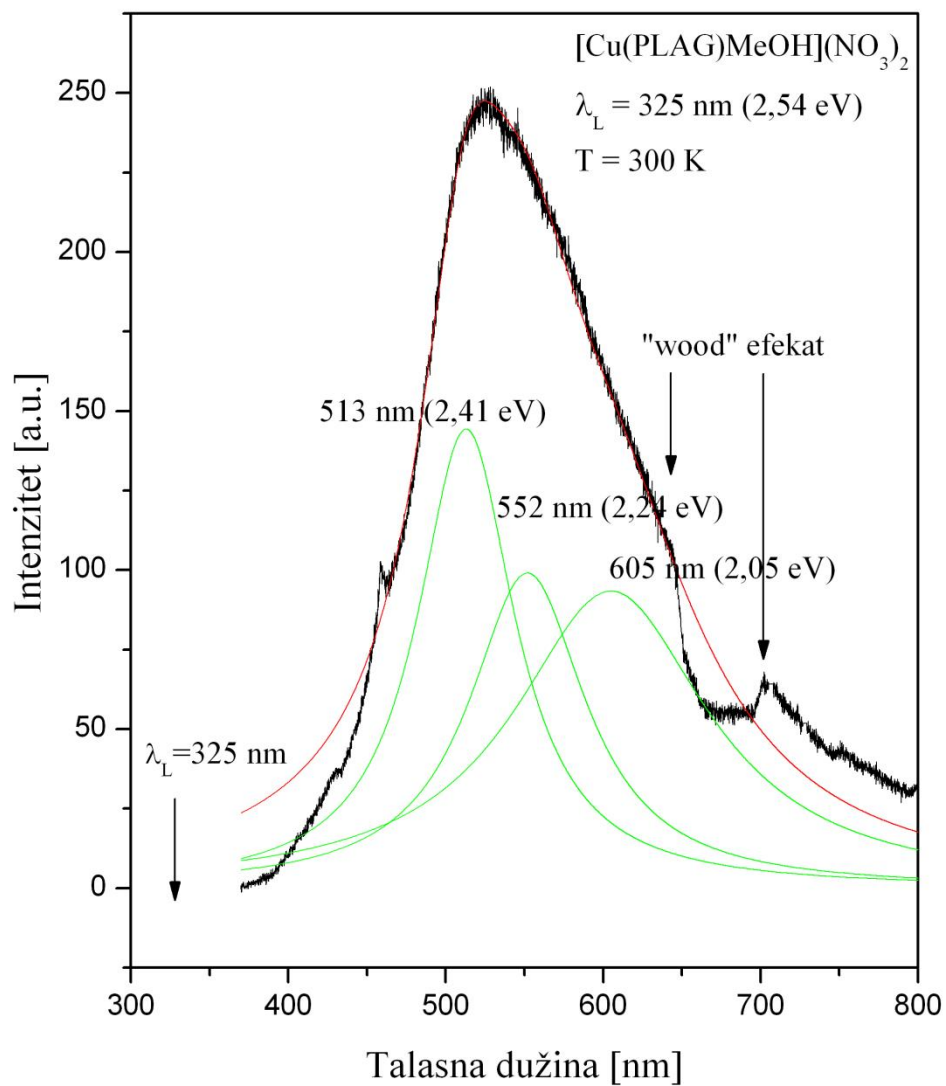
Fotoluminescencija kompleksa 2 bila je ekstremno slaba po svim kriterijumima. Stoga je u ovom slučaju spektar bio mnogo gori, a vrednosti intenziteta pikova bile su bliske nivou šuma. Stoga je u tom slučaju spektar bio mnogo gori, a intenziteti pikova su bili blizu nivoa šuma. Vrednosti fotoluminescencije nisu dostigle više od 90 a.u. Bilo je teško isprocesuirati spektre i rekonstruisati značajnije vrednosti pikova iz karakteristike kompleksa 2. Međutim, koristeći laserski izvor na talasnoj dužini od 325 nm ($MN = \pm 0.5$ a.u.), bilo je moguće utvrditi 5 vrsta prelaza: 2,36 eV (525 nm), 2,26 eV (548 nm), 2,10 eV (590 nm), 1,87 eV (660 nm) i 1,70 eV (730 nm), respektivno (slika 15.). Nivoi intenziteta pikova bili su 1, 1,6, 2,3, 6,4 i 9,7 a.u., respektivno.



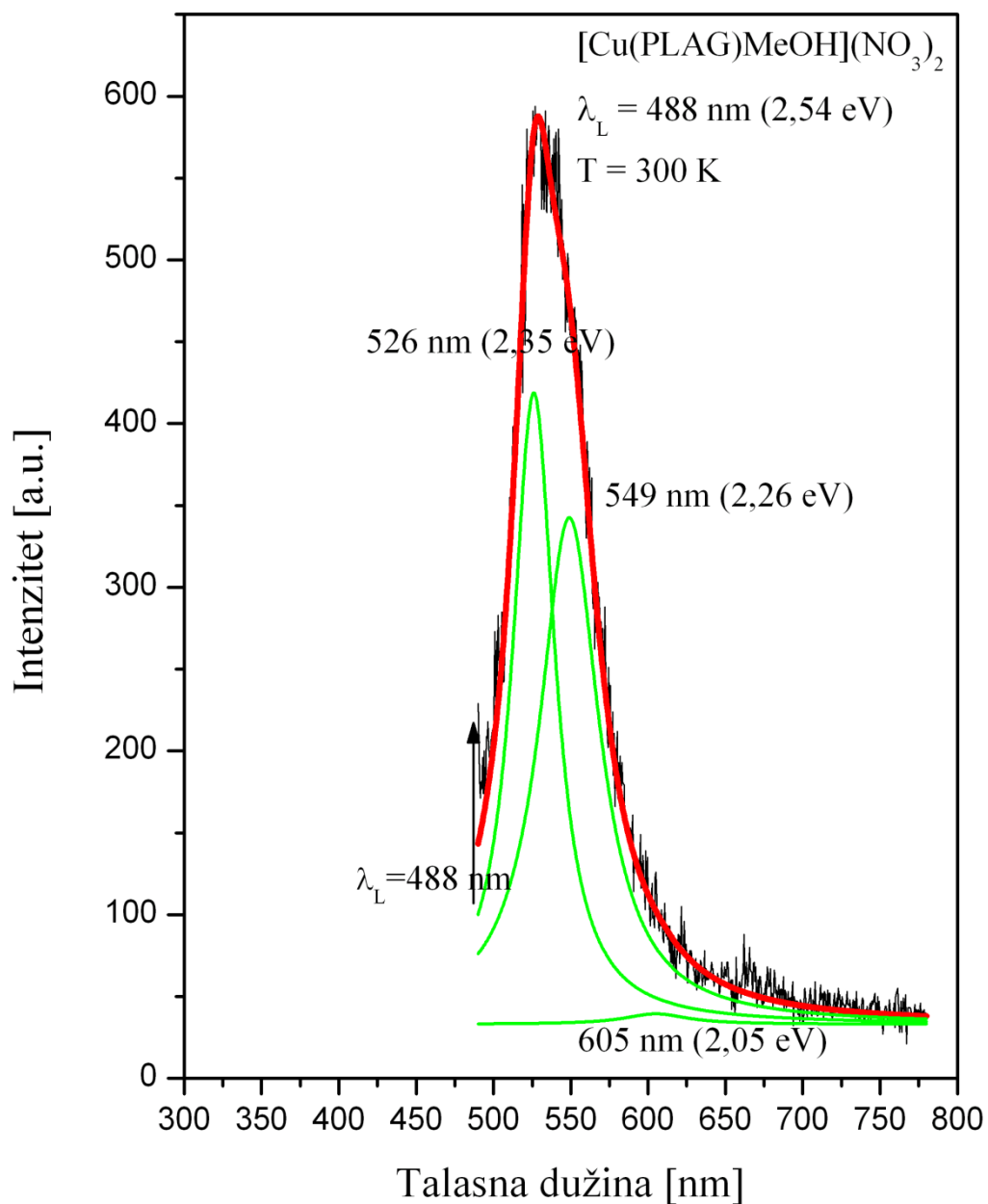
Slika 15. Spektar fotoluminescencije kompleksa 2 pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 325 nm

Poslednja grupa grafika pokazuje fotoluminescentne karakteristike kompleksa 3 (slike 16. i 17.). Nakon primene iste tehnike fitovanja kao u prethodnom slučaju, uočena je pojava tri različita pika za postavku sa laserom na talasnoj dužini od 325 nm. Za ovu postavku ($MN = \pm 11$ a.u.), pikovi su se pojavili na 513 nm (2,41 eV), 552 nm (2,24 eV) i 605 nm (2,05 eV). Njihovi nivoi intenziteta bili su 144, 99 i 94 a.u., respektivno. Koristeći postavku sa laserom na talasnoj dužini od 488 nm ($MN = \pm 23$ a.u.), intenziteti pikova se javljaju na vrednostima talasnih dužina od 526 nm (2,35 eV), 549 nm (2,26 eV) i 605 nm (2,05 eV) i njihove vrednosti izmerene u proizvoljnim jedinicama (a.u.) su bile 418, 341 i 39 a.u., respektivno. Pikovi na 2,24 eV i 2,26 eV pripadaju istoj tranzicionoj liniji na isti način kao što je objašnjeno za kompleks 1. Može se zaključiti da kompleks 3 ima srednju fotoluminescenciju među kompleksima koji su ispitivani u ovoj grupi merenja. Treba takođe

spomenuti da je prelaz na 2,41 eV bio najinteresantniji, jer pokazuje i neke mehanizme popunjavanja tog stanja, što se vidi po promeni energije prelaza.



Slika 16. Spektar fotoluminescencije kompleksa 3 pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 325 nm



Slika 17. Spektar fotoluminescencije kompleksa 3 pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 488 nm

Treba primetiti i spomenuti da Cu(II) kompleksi (2 i 3) imaju iste pikove fotoluminescencije na 2,26 eV. Takođe pikovi na 2,36 eV i 2,35 eV se mogu smatrati da

pripadaju istoj liniji prelaza. Isto važi za pikove na 2,10 eV i 2,05 eV. Male razlike u maksimumima spektara kompleksa 2 i 3 mogu se smatrati prouzrokovanim različitim procesima dobijanja ova dva kompleksa.

Emisije koje potiču od intraligandskih prelaza su veoma slabe, dok svi ispitivani kompleksi pokazuju veću fotoluminescenciju. Takođe, povećanje snage lasera povećava intenzitet luminescencije. Poboljšanje fotoluminescencije kroz „kompleksiranje“ otvara šansu za fotohemijsku primenu ovih kompleksa. U spektrima kompleksa emisijski opsezi su prošireni i pojavljuju se novi pikovi, što može biti objašnjeno vezama metal-ligand, npr. Transfer naelektrisanja sa liganda na metal (LMCT) [63]. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da posmatrana fotoluminescencija uglavnom potiče od koordinacione interakcije između atoma metala i liganda [64]. Do sada su istraživana optička svojstva kompleksa sa metalnim jonima sa konfiguracijom d10. Ostali su istraživani manje i ne tako detaljno i prema mom znanju ne postoje materijali slični materijalima u ovom radu koji su kvantitativno analizirani.

5.2 Organometalno jedinjenje cinka i PLAG organskog liganda i komparativna analiza sa poznatim rutenijumskim organometalnim kompleksom

Rutenijum i drugi retki prelazni metali u kombinaciji sa organskim materijalima su često korišćeni čak i komercijalno za ovu svrhu zahvaljujući njihovom dugom vremenu slabljenja fotoluminescencije, što omogućava da i jeftiniji i sporiji spektrometri uhvate ove promene. Međutim vredno je ispitati i druge komplekse kao što su kompleksi Zn, Co, Cu, itd. [28,29], s obzirom na neuporedivo nižu cenu i veću prisutnost ovih metala u prirodi nego što su Ir, Ru, Pt, itd. Predmet ispitivanja u daljem radu je primena ovih jedinjenja u ulozi pomoćnog sloja za injekciju elektrona u fotoemitujući sloj u organskim svetlećim diodama [32-48]. Iz ovog razloga u ovom setu merenja izvršena je spektralna karakterizacija prvog jedinjenja Zn(II) koji sadrži PLAG, formule $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ ($\text{PLAGH}^+ = \text{pyridoxalaminuguanidiniumcation}$, bruto formula: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{Zn}$). Ovo je takođe prvo jedinjenje u kom PLAG nije koordinovan, već ima ulogu kontraiona, pa bi bilo

interesantno uporediti fotoluminescentne karakteristike ovog i prethodno karakterisanih kompleksa sa PLAG kao helatnim ligandom [29].

5.2.1 Eksperimentalna postavka

Prvi merni sistem uključuje He-Cd laser koji emituje zračenje na centralnoj talasnoj dužini od 325 nm koje služi za pobuđivanje uzoraka. Izlazna snaga ovog laserskog izvora je 15 mW. Širina laserskog snopa je između 50 i 100 μm . U sistem su uključeni i sočivo koje je fokusiralo laserski snop na površinu uzorka, kao i optički sistem sa ogledalima u cilju sabiranja svetlosti proizvedene od strane uzorka i usmeravanja prema monohromatoru. Korišćen je i filter između uzorka i monohromatora. Za snimanje spektra upotrebljeni su monohromatori (tip: 320 iHR, proizvođač: *Horiba Jobin Yvon*) i detektor baziran na CCD senzoru (tip: *Synapse*, proizvođač: *Horiba Jobin Yvon*) sa Peltijerovim uređajem za hlađenje.

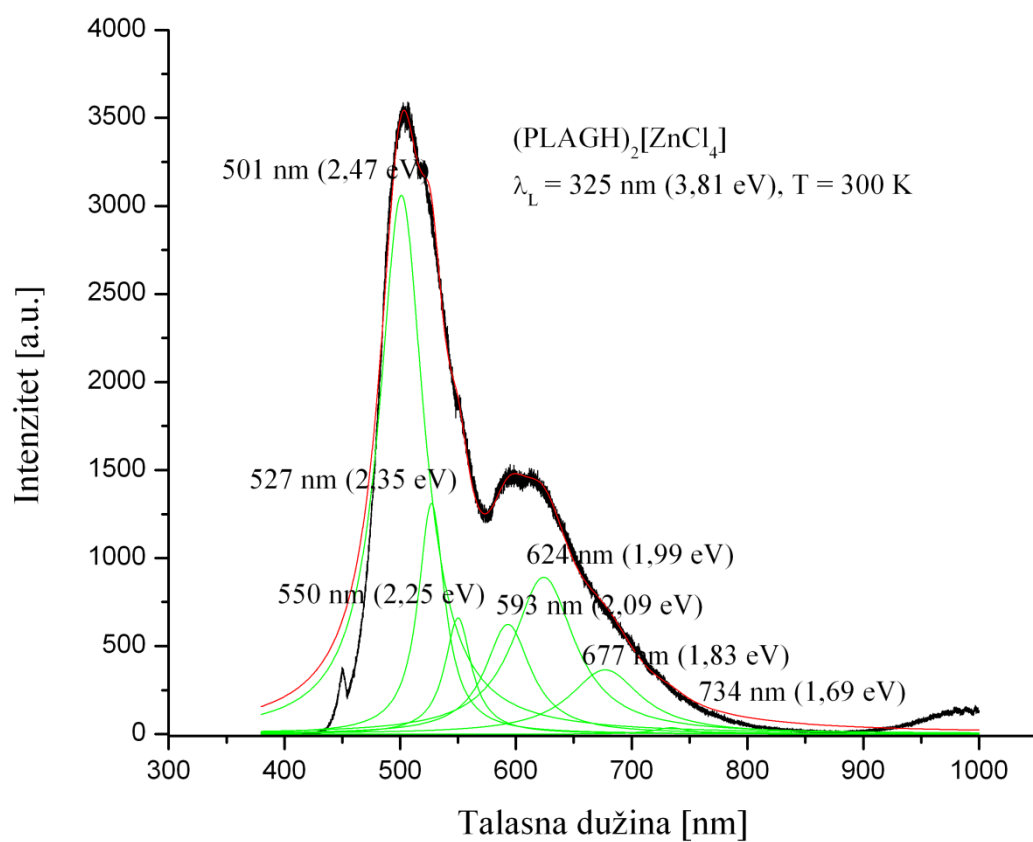
Drugi merni sistem je posedovao sličnu postavku. Međutim, nekoliko komponenata je promenjeno. Fotoluminescentni spektri na sobnoj temperaturi su dobijeni pobudom na 488 i 514,5 nm argonskim laserom snage od 2 mW. Za merenje spektra korišćen je monohromator (tip: U-1000, proizvođač: *Horiba Jobin Yvon*), sa konvencionalnim sistemom za prebrojavanje fotona (*photomultiplier*). Ni u ovom slučaju nije moguće uporediti intenzitete dobijene različitim laserima. Osim od laserskog intenziteta, spektri fotoluminescencije zavise od vremena akvizicije, širine zazora, efikasnosti rešetaka, detektora i optičkih komponenata korišćenih za prikupljanje fotoluminescentnog signala poput sočiva, ogledala, njihovog prostornog ugla (solid angle, kupasti ugao) u odnosu na uzorak itd. Međutim, moguće je porediti intenzitete dobijene uz pomoć istih postavki. Merenja sa istim uzorcima ponovljena su za različite lasere u cilju kvalitativne analize i poređenja, kao i potvrde dobijenih rezultata.

Monokristali novog jedinjenja (PLAGH)₂[ZnCl₄] transformisani su u pogodne tablete prečnika 5 mm. Tablete većeg prečnika, oko 10 mm, napravljene su za [Ru(bpy)₃]Cl₂ [58] zbog očekivane visoke fotoluminescencije da bi se sprečilo povećanje temperature prouzrokovano pobuđivanjem i omogućavanja veće površine hlađenja. Ovo je veoma važno, jer povećanje temperature može da dovede do promene u strukturi jedinjenja i do kvantitativne, pa i kvalitativne promene u spektru.

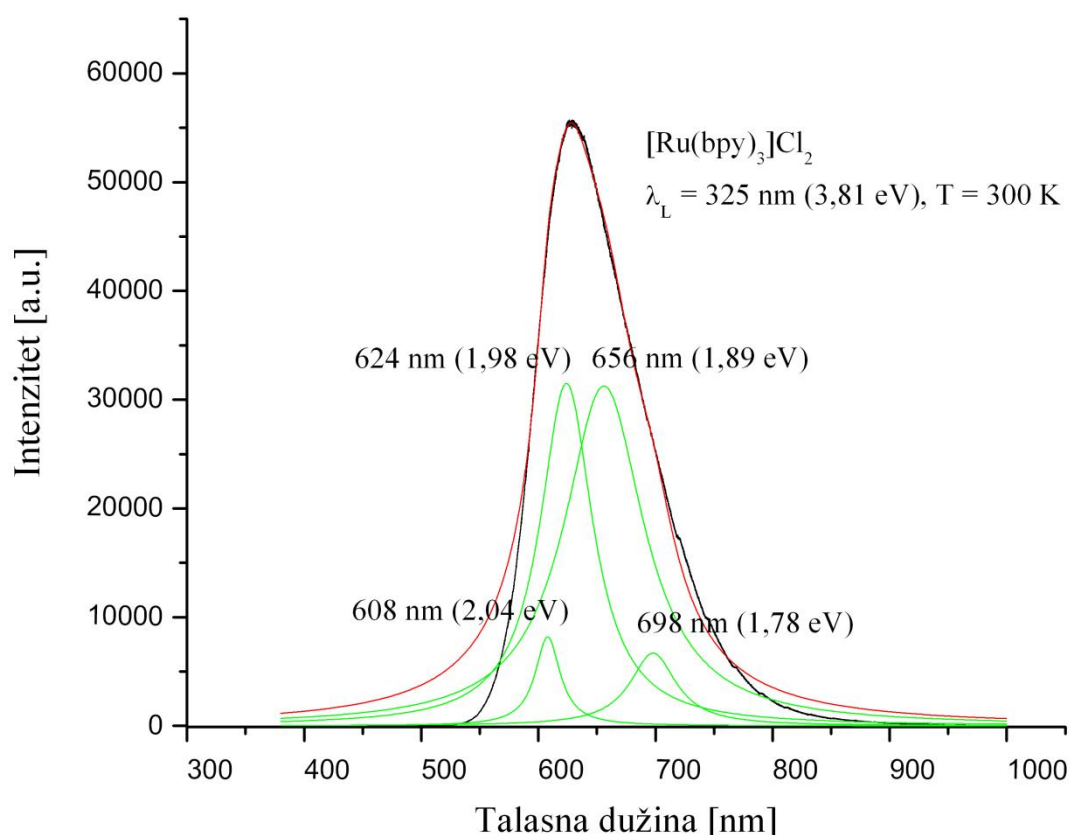
5.2.2 Fotoluminescencija i komparativna analiza

Istražena su fotoluminescentna svojstva novog jedinjenja $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$. Poređenje fotoluminescentnih karakteristika $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ i $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ izvedeni su pod istim uslovima i za iste eksperimentalne postavke. Dobijeni su grafici su kao rezultat merenja spektara fotoluminescencije ovih materijala. Izvedena su tri različita merenja su izvedena za oba materijala. Talasne dužine pobudnih lasera koji su upotrebljeni u ovim eksperimentima su 325, 488 i 514,5 nm. Sva merenja su obavljena na sobnoj temperaturi.

Koristeći prvu eksperimentalnu postavku sa pobudnom laserskom svetlošću na talasnoj dužini od 325 nm, karakteristika fotoluminescencije $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ dobijena je i prikazana na slici 18. ($\text{MN} = \pm 35$ a.u.). Tehnika fitovanja po Lorencovom modelu dovela je do sledećih vršnih vrednosti intenziteta svetlosti fotoluminescencije: 3065, 1324, 662, 623, 902, 375 i 40 a.u. Vršne vrednosti su na talasnim dužinama respektivno 501 (2,47), 527 (2,35), 550 (2,25), 593 (2,09), 624 (1,99), 677 (1,83) i 734 (1,69) nm (eV) respektivno. Koristeći istu postavku, na isti način je izmeren i analiziran $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (slika 19.). Talasne dužine na kojima su se desile vršne vrednosti su bile 608 (2,04), 624 (1,98), 656 (1,89) i 698 (1,78) nm (eV), a vršne vrednosti intenziteta bile su 8283, 31543, 31324 i 6749 a.u., respektivno ($\text{MN} = \pm 219$ a.u.). $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ je pokazao veće intenzitete fotoluminescencije. Međutim, fotoluminescencija $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ bila je takođe veoma jaka. Ovo jedinjenje osim toga pokazuje stabilnost fotoluminescentnog signala u vremenu nasuprot $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ čija fotoluminescencija postepeno nestaje u vremenskom intervalu reda sekundi.



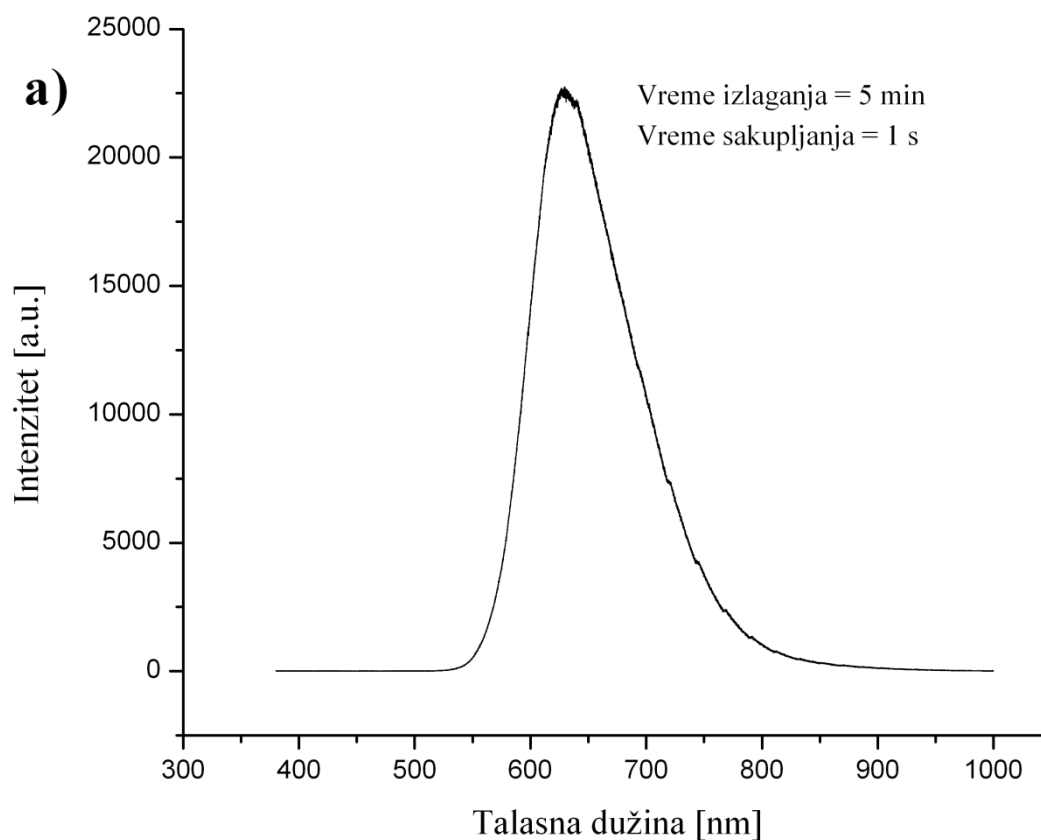
Slika 18. Spektar fotoluminescencije $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 325 nm



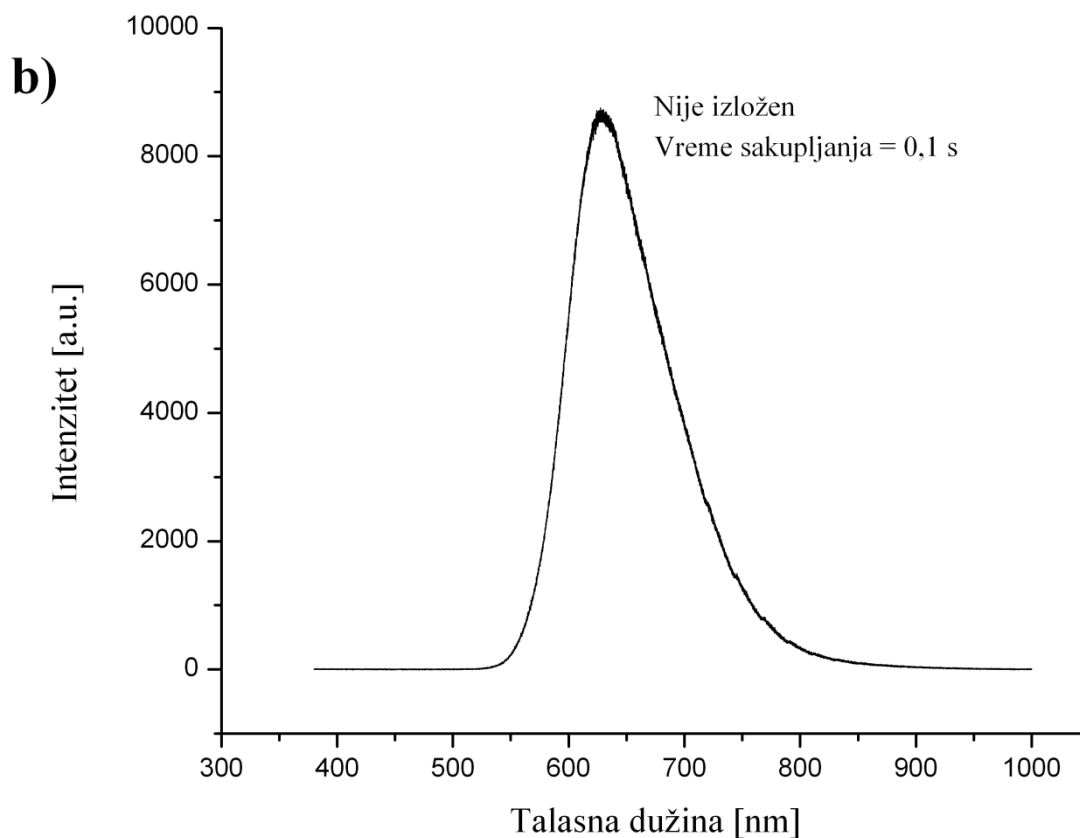
Slika 19. Spektar fotoluminescencije $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 325 nm

Efekat postepenog gašenja je primećen u slučaju fotoluminescencije $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$. Posle 5 minuta proteklog vremena konstantnog izlaganja uzorka laserskoj svetlosti, intenzitet spektra je opao značajno, što je prikazano na slici 20.a). Iz tog razloga, merenje je ponovljeno za deo tablete koji nije bio prethodno izlagan laseru. Za spektar prethodno neizlagane tačke na uzorku (maksimum ≈ 8000 prebrojanih fotona) vreme prikupljanja je bilo 0,1 sec, dok je za prethodno ozračenu tačku (maksimum ≈ 22000 fotona) ovo vreme bilo 1 sekund. Ovo su vremena izlaganja u jednom prolazu i ovo su intervali u kojima se fotoni prebrojavaju. Nakon ovog intervala, sistem se resetuje i počinje da prebrojava fotone ispočetka i izvodi usrednjavanje trenutnog i svih prethodnih intervala za prikupljanje fotona. Ovo znači da ako želimo da uporedimo ova dva spektra, spektar sa slike 20.b). treba da se подели sa vremenom prikupljanja. Rezultat posle deljenja za neozračenu tačku je sa maksimumom na ≈ 80000 fotona u sekundi. Sada ako pogledamo da je intenzitet izloženog (ozračenog) dela uzorka bio

sa maksimumom na ≈ 22000 fotona u sekundi, očevidno je da fotoluminescencija opada što je izlaganje laserskim zračenjem veće.

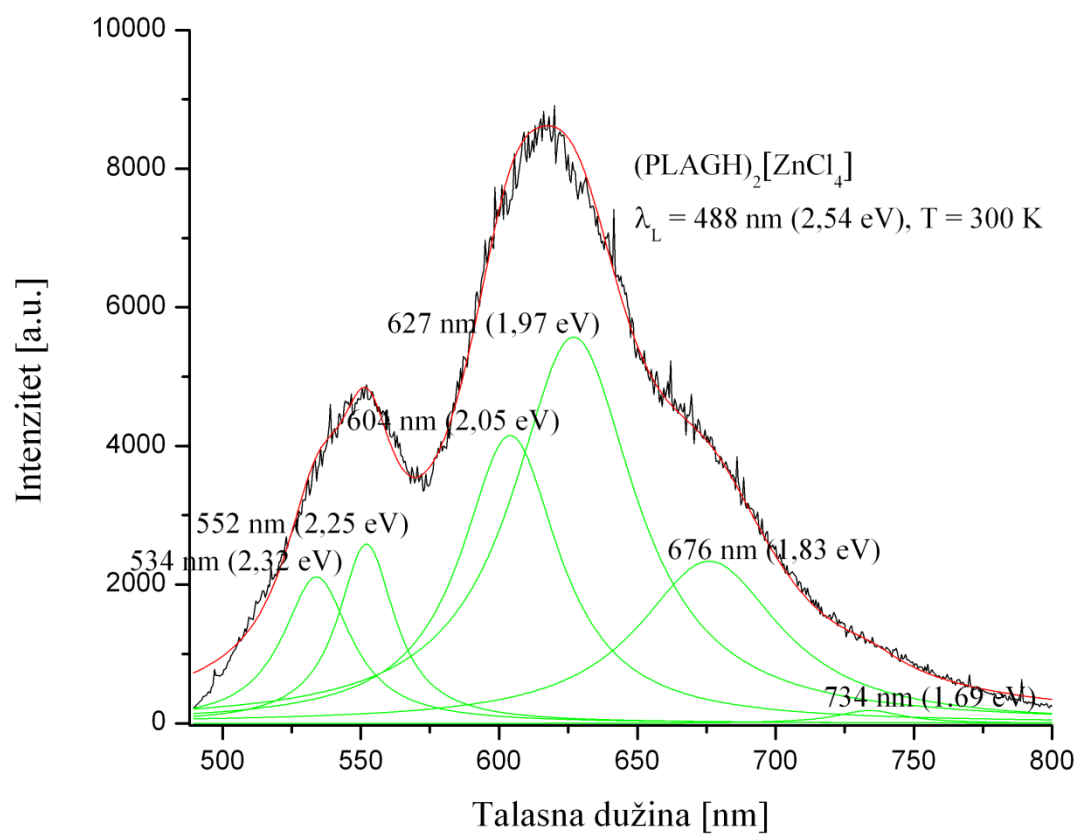


Slika 20.a) Efekat gašenja $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ nakon 5 min izlaganja

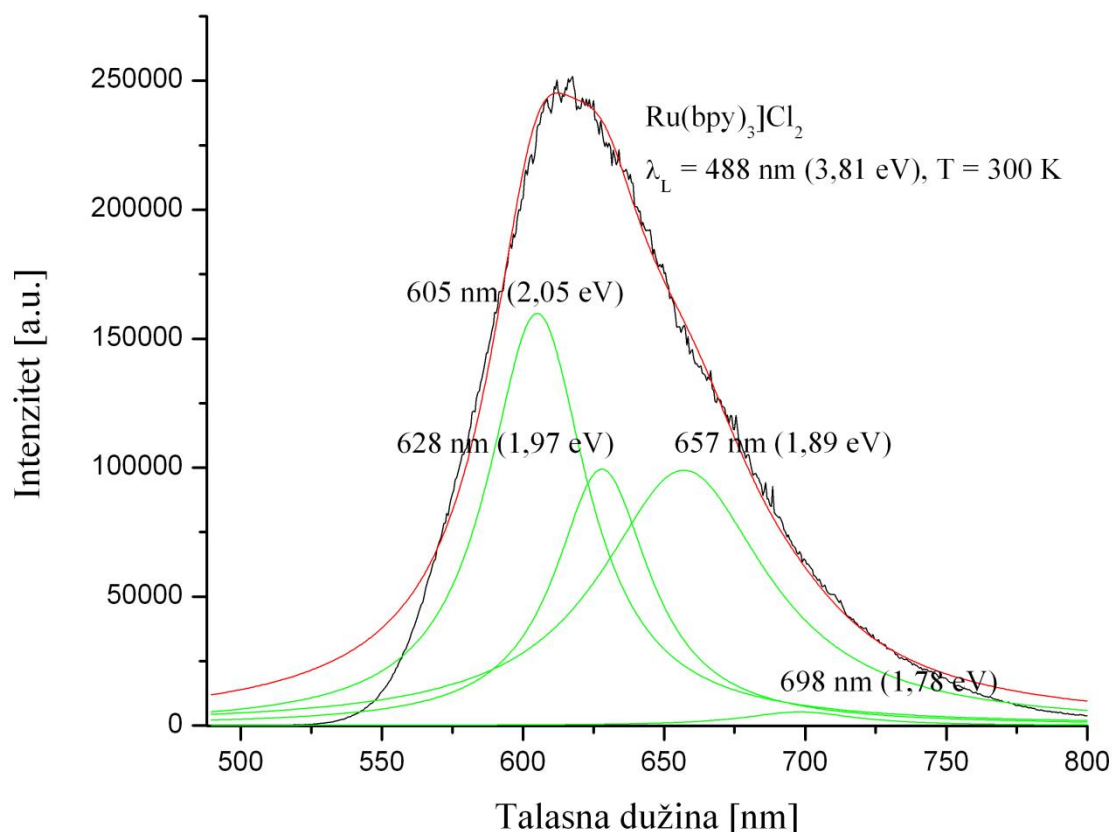


Slika 20.b) Efekat gašenja $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ bez prethodnog izlaganja

U slučaju pobudne svetlosti na talasnoj dužini od 488 nm, dobijeni su još neki dopunski rezultati. Za $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ rezultati merenja fotoluminescencije otkrili su vršne vrednosti intenziteta na 534 (2,32), 552 (2,25), 604 (2,05), 627 (1,97), 676 (1,83) i 734 (1,69) nm (eV) (slika 21.). Intenziteti na ovim talasnim dužinama bili su 2137, 2603, 4160, 5566, 2347 i 196 a.u. respektivno ($\text{MN} = \pm 116$ a.u.). Neke vršne vrednosti su bile u manjoj meri smaknute i intenziteti su se promenili u spektru u poređenju sa merenjima dobijenim pobudom na talasnoj dužini od 325 nm. Stoga se ove vršne vrednosti mogu smatrati da pripadaju istoj liniji prelaza. Za $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ vršne vrednosti fotoluminescencije javile su se, skoro identično kao za 325 nm pobudu, na sledećim talasnim dužinama: 605 (2,05), 628 (1,97), 657 (1,89) i 698 (1,78) nm (eV) (slika 22.). Intenziteti vršnih vrednosti koji su dobijeni: 159588, 99490, 98841 i 5328 a.u., respektivno ($\text{MN} = \pm 1948$ a.u.).



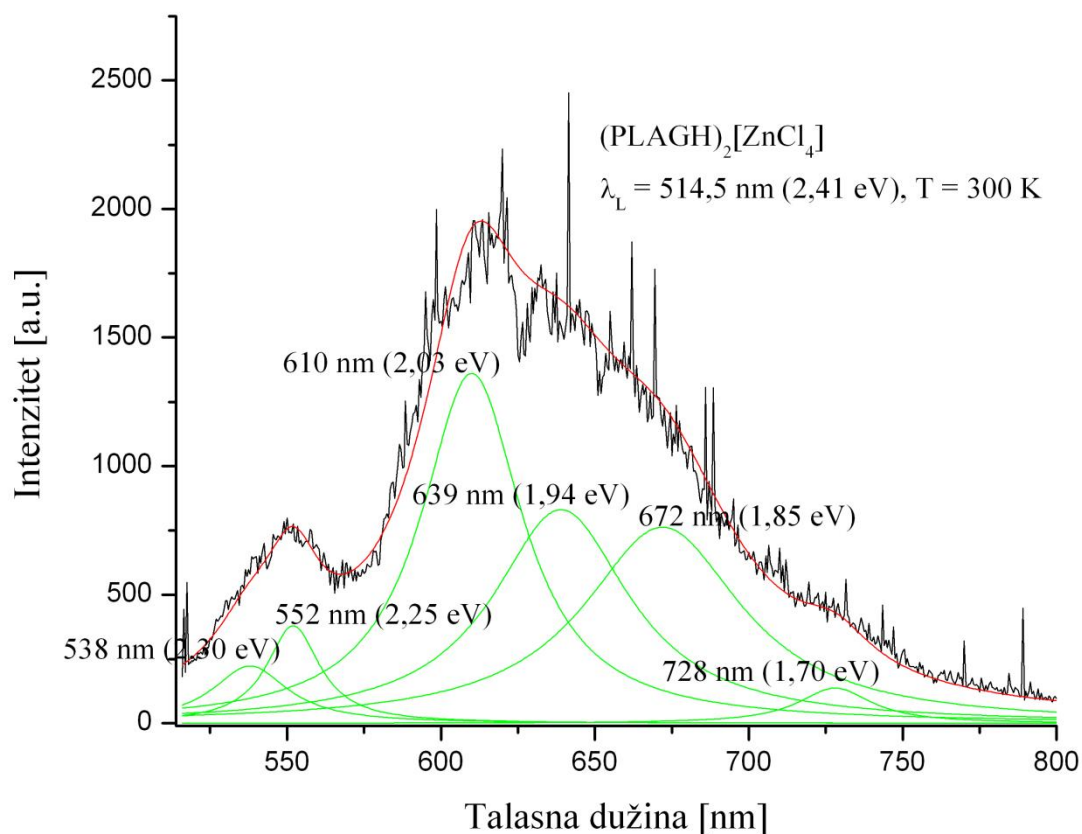
Slika 21. Spektar fotoluminescencije $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 488 nm



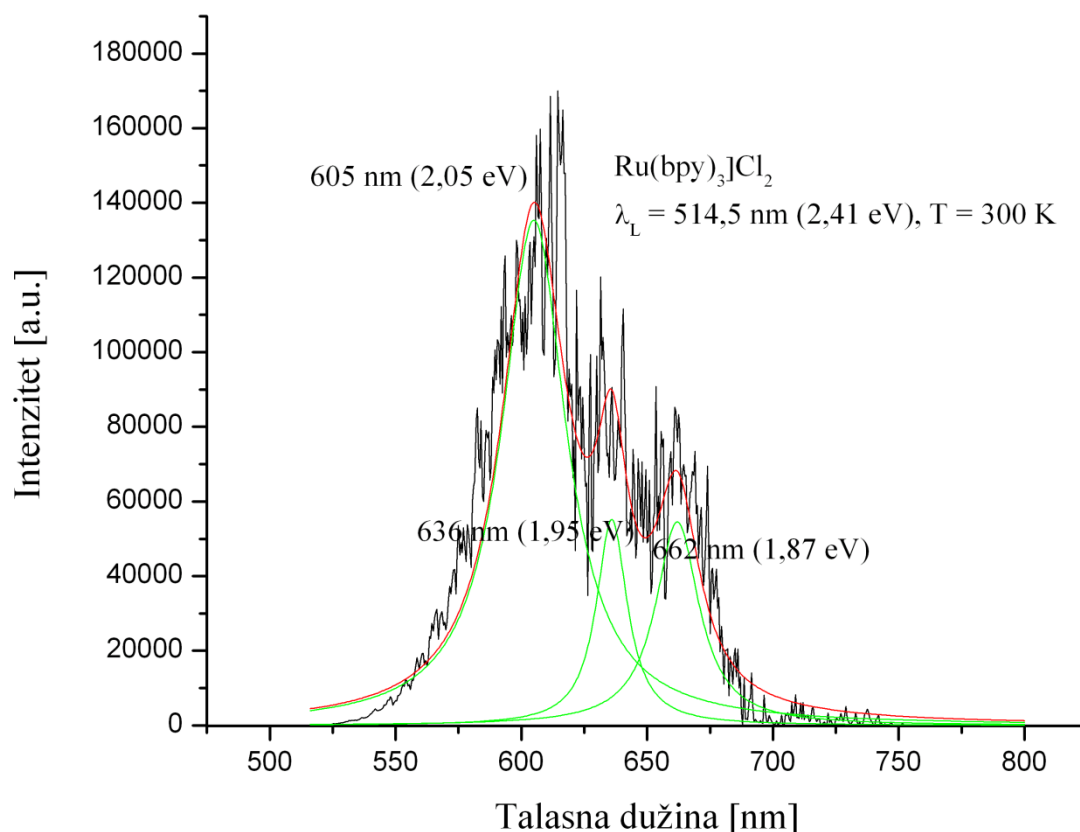
Slika 22. Spektar fotoluminescencije $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 488 nm

Poslednja serija merenja je izvedena koristeći pobudu laserom talasne dužine od 514,5 nm. Postignuti intenziteti vršnih vrednosti za $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ (Slika 23.) bili su 224, 382, 1366, 833, 769 i 142 a.u. ($\text{MN} = \pm 185 \text{ a.u.}$). Pozicija ovih vršnih vrednosti po talasnim dužinama bila je 538 (2,30), 552 (2,25), 610 (2,03), 639 (1,94), 672 (1,85) i 728 (1,70) nm (eV), respektivno. Male razlike intenziteta i talasnih dužina na kojima se javljaju vršne vrednosti postoje u odnosu na spektre dobijene višim pobudama. Ovo ne bi trebalo da bude iznenađenje zbog činjenice da se neki prelazi za više energije pobude dešavaju „odgore“ preko virtuelnih stanja, dok se za niže pobude prelazi dešavaju direktno iz osnovnog stanja. Mali pomeraji linije prelaza udesno od 2,35 eV, preko 2,32 do 2,30 eV mogu biti uočeni za različite pobude. Isto se odnosi na sledeće pomeraje: (1) 2,09 eV, preko 2,05 do 2,03 eV, (2) 1,99 eV, preko 1,97 do 1,94 eV. Tranziciona vrednost za emisije na 1,83 i 1,85 eV mogu biti napisane kao $1,84 \pm 0,01 \text{ eV}$. Na slici 24, spektar $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ je

prikazan sa sledećim vršnim vrednostima intenziteta: 135816, 55737 i 54428 a.u. ($MN = \pm 4302$ a.u.), koje su se pojavile na 605 (2,05), 636 (1,95) i 662 (1,87) nm (eV), respektivno. 1,98, 1,97 i 1,95 eV pripadaju istoj tranzicionoj liniji. Ova činjenica se može analogno primeniti i na prelaze na 1,87 i 1,89 eV kod. Tranziciona vrednost se može napisati kao $1,88 \pm 0,01$ eV, što je dovoljno tačan rezultat.



Slika 23. Spektar fotoluminescencije (PLAGH)₂[ZnCl₄] pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 514,5 nm



Slika 24. Spektar fotoluminescencije $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 514,5 nm

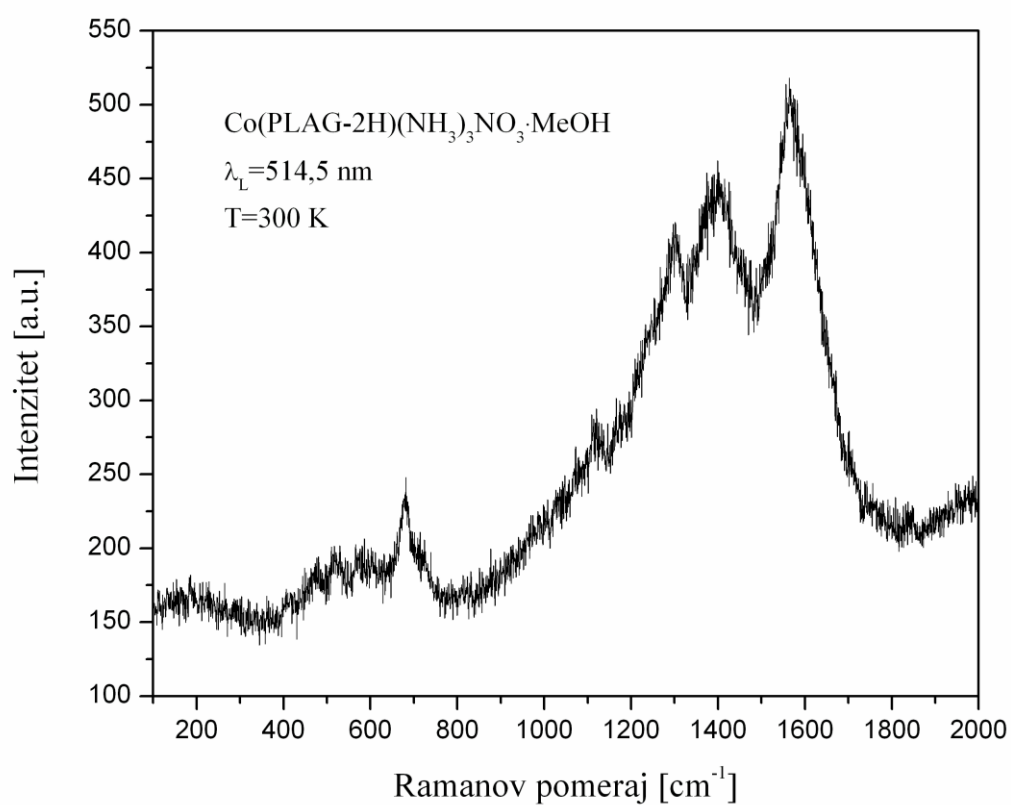
Za ova poslednja merenja odnos signal-šum je bio veoma nizak, uprkos tome ovi rezultati bili su važni za verifikaciju prethodno dobijenih spektara i pokazivanje promene u intenzitetu i malih pomeraja talasnih dužina na kojima se nalaze vršne vrednosti usled različitih mehanizama formiranja fotoluminescentnih stanja koristeći različite pobudne laserske snopove.

U svim slučajevima ovde sa povećanjem snage lasera rastao je intenzitet fotoluminescencije. Takođe veliki Stoksov crveni pomeraj ($>100 \text{ nm}$), koji je postignut ovde, naročito usled velikih energija pobude, čini merenja u mogućoj senzorskoj primeni lakšim. Iako su $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ tablete napravljene sa većim prečnikom da bi se uvećala površina hlađenja, ovo nije bilo dovoljno da bi se održao stabilan signal fotoluminescencije ovog materijala. Intenzitet opada brzo tokom vremena izlaganja što je moglo biti uočeno u vremenskim intervalima reda sekunde. Ovo može biti istaknuto kao glavna prednost

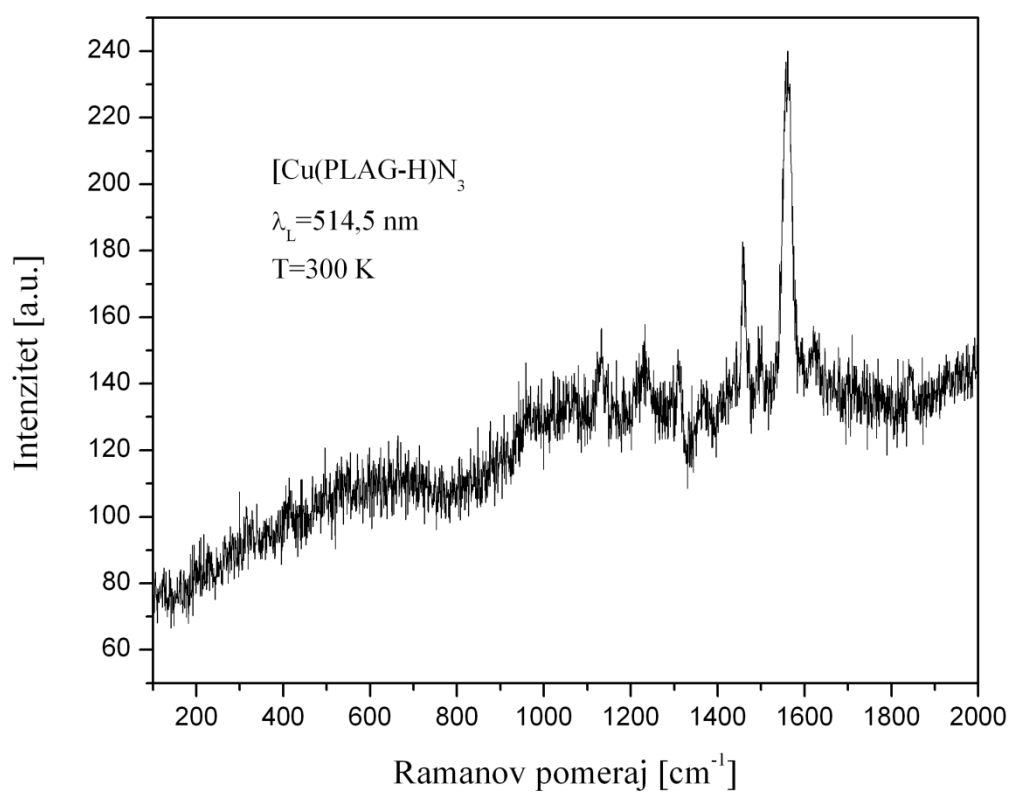
(PLAGH)₂[ZnCl₄] u mogućoj primeni u svetlosnim izvorima, osim potpuno uporedivih intenziteta fotoluminescencije ovog materijala sa intenzitetima dobro poznatih fotoluminescentnih materijala. Usled njegovih širokih emisijih opsega (>100 nm) i novih vršnih vrednosti koje se javljaju, ovaj materijal bi mogao naći primenu kao takozvani izvor bele svetlosti. Vredno je pomenuti da su povećane emisije (PLAGH)₂[ZnCl₄] poticale uglavnom od interakcije između PLAGH⁺ i [ZnCl₄]²⁻. Intraligandske tranzicije koje ima PLAG sam za sebe su veoma slabe što je pokazano u prethodnom setu merenja [28]. Međutim, (PLAGH)₂[ZnCl₄] je pokazao mnogo snažniju fotoluminescenciju u poređenju sa Co(III) i Cu(II) kompleksima sa PLAG [28].

5.3 Kratak osvrt na Ramanove spektre ispitivanih kompleksa koji sadrže PLAG

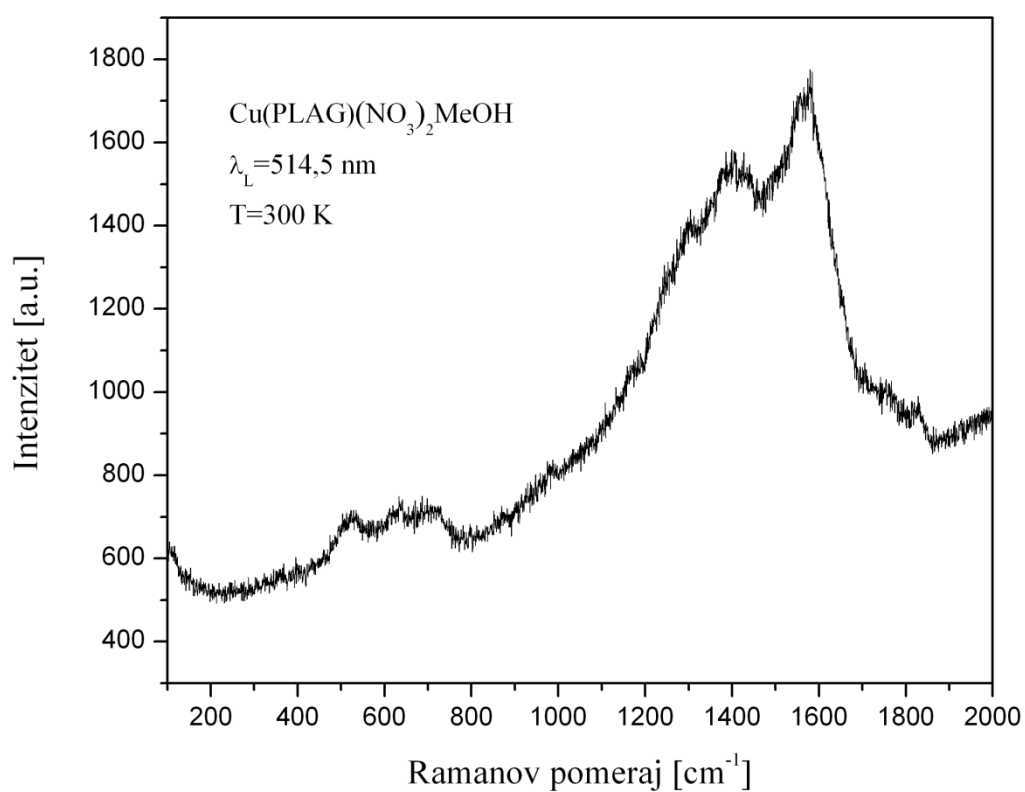
U ovom poglavlju su ukratko predstavljani spektri dobijeni primenom Ramanove spektroskopije (slike 25-28.) za sve komplekse ispitivane u ovom radu. Na žalost, zbog ograničenih mogućnosti instrumentacije koja je korišćena, nije postignuto eliminisanje ometanja merenja od strane fotoluminescencije. Uređaj za merenje Ramanove spektroskopije koji je korišćen je predviđen za laser na talasnoj dužini od 514,5 nm. Za uspešno merenje bio je neophodan Ramanov uređaj sa laserom talasne dužine u infracrvenoj oblasti. S obzirom da nije bilo odgovarajuće opreme da bi se dobila bolja merenja, sa ovim delom istraživanja se stalo u ovoj tački. Za materijal koji je pokazao najveću fotoluminescenciju Ramanov uređaj je pokazao izlazak iz opsega usled prezasićenja detektora (Slika 28.), koji je predviđen za vrlo male pobude što je poznato još iz teorijskog izlaganja iz ovog rada. Za materijale sa manjom fotoluminescencijom moglo se izbeći ovo zasićenje, međutim ne i interferencija sa fotoluminescencijom. Jedino što može da se uoči ovde je dominantna vršna vrednost na 1600 cm⁻¹ koja odgovara dvostrukoj ugljeničnoj vezi (C=C). S obzirom da Ramanov spektar nije bio od ključnog značaja za cilj i krajnji rezultat istraživanja u ovom radu, od dalje analize se odustalo. Struktura jedinjenja ispitivanih u ovom radu određena je na drugi način. Korišćene su tehnika difrakcije X-zracima i infracrvena spektroskopija i ovo je deo istraživanja koji pripada drugoj disertaciji [28-30].



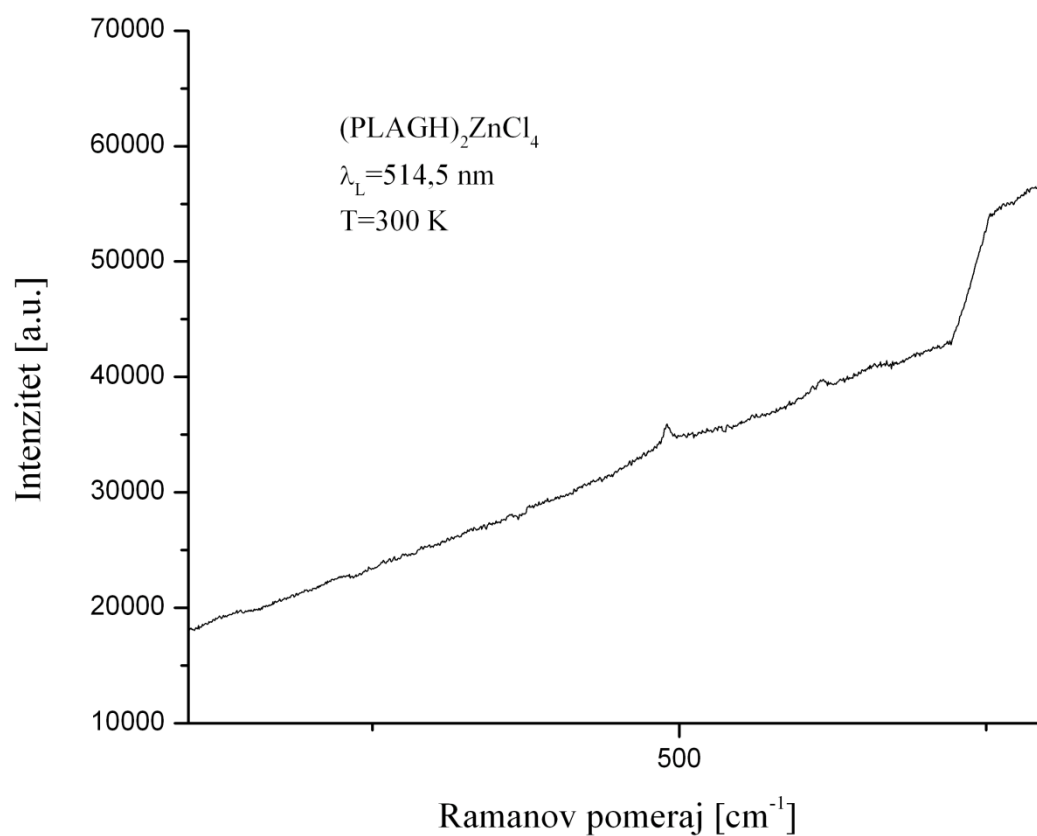
Slika 25. Ramanov spektar $[\text{Co(PLAG-2H)(NH}_3)_3]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 514,5 nm



Slika 26. Ramanov spektar $[\text{Cu}(\text{PLAG-H})\text{N}_3]$ pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 514,5 nm



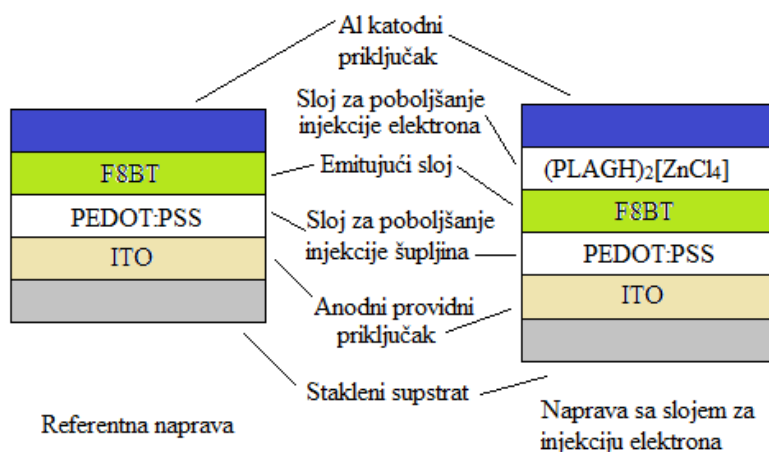
Slika 27. Ramanov spektar $[\text{Cu(PLAG)MeOH}](\text{NO}_3)_2$ pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 514,5 nm



Slika 28. Ramanov spektar $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ pri talasnoj dužini pobudne laserske svetlosti od 514,5 nm

5.4 Efikasan sloj za injekciju elektrona u OLED komponenti baziran na $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$

Ovde je predstavljena nova organska svetleća dioda koristeći $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ kao sloj za injekciju elektrona u OLED komponenti na bazi poli[(9,9-dioktilfluorenil-2,7-diil)-ko-(1,4-benzo-2,1',3-tiadiazol)] (F8BT, bruto formula: $(\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{S})_n$). S obzirom da se kao emitor svetlosti koristi polimer, nadalje će se o OLED komponenti diskutovati kao o PLED komponenti, drugim rečima PLED (PLED – *polymer light emitting diode*) komponente su potklasa OLED komponenata, s obzirom da se u najvećem broju slučajeva koriste organski polimeri. Struktura naprave koja je napravljena je staklo/ITO/PEDOT:PSS/F8BT/ $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ /Al, a referentna naprava za poređenje je bila iste strukture izuzimajući sloj $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ (slika 29). $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ je nanesen ravnomerno površinski iz svog voda/metanol rastvora tehnikom centrifugalnog nanošenja na pripremljenu površinu (*spin-coating*). Istraživanje naročito pokazuje da je uključivanjem (umetanjem) $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ na spoju polimer/Al povećana luminescentna efikasnost naprave (sa 2,6 na 3,32 cd/A) i smanjen napon praga paljenja, dok je pritom postignuto gotovo trostruko povećanje sjajnosti ($\sim 14106 \text{ cd/m}^2$ za $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ u poređenju sa $\sim 5850 \text{ cd/m}^2$ za referentnu napravu) za uzorak koji je zagrevan na 110°C [61].



Slika 29. Struktura referentne naprave i naprave sa umetnutim slojem za injekciju elektrona

EL naprave [13,68] koji se baziraju na polimernim tankim slojevima [69-71] ispitivani su intenzivno zbog svojih multifunkcionalnih primena kao što su ravni panel displeji velikih površina (*large area flat-panel displays*), LED sijalice itd. EL polimerni materijali imaju puno prednosti u odnosu na neorganske EL materijale. To su niski radni naponi, lakoća izrade i podesivost elektro-optičkih svojstava pažljivim krojenjem molekularne strukture polimera.

Za efikasne PLED sijalice male potrošnje potrebno je koristiti kao katodni priključak metale male radne funkcije (*work function*): Ca, Ba, Mg. Funkcija rada je minimalni termodinamički rad (energija) potreban da se elektron izmesti sa površine čvrstog tela u tačku u vakuumu odmah pored površine čvrstog tela. Kada se kaže odmah pored, misli se na poziciju elektrona daleko od površine iz ugla atomske skale, međutim još uvek preblizu čvrstom telu da bi elektron bio pod uticajem ambijentalnim električnim poljima u vakuumu. Problem kod metala niske funkcije rada je što su nestabilni i usled oksidacije metala rezultiraju narušavanjem performansi naprave što se manifestuje formiranjem crnih tačaka u toku rada i smanjenjem veka trajanja. Sa druge strane, stabilni metali (Al, Ag) formiraju velike injekcione barijere sa najnižim neokupiranim elektronskim energetskim nivoom polimera (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*) što otežava injekciju elektrona. Zbog ovoga je potreba za napravama sa niskim radnim naponom i dalje otvoreno pitanje, što predstavlja okidač za istraživanja koja treba da dovedu do pronalaska efikasnog sloja za elektronsku injekciju. U ovom radu dodat je sloj za injekciju elektrona između Al katode i polimernog sloja za emisiju svetlosti.

5.4.1 Eksperimentalni detalji

Sve PLED sijalice stvorene iz rastvora prave se na staklenim supstratima presvučenim indijum kalaj oksidom (ITO). Supstrati se ultrasonično čiste standardnom procedurom koja se sastoji od sekvencijalne ultrasonikacije u rastvoru deterdženta, dejonizovane vode, acetona i izopropanola praćene plazma tretmanom kiseonikom. Tanak sloj (~30 nm) poli(3,4-etilenedioksitiofen) poli(stiren sulfonat) (PEDOT:PSS), koji je nabavljen u *Heraeus Precious Metals* pod nazivom CLEVIOS P VP CH 8000, je nanesen centrifugom (*spin-coating*) na očišćene supstrate služeći kao anodni sloj koji poboljšava injekciju šupljina. Nakon što je

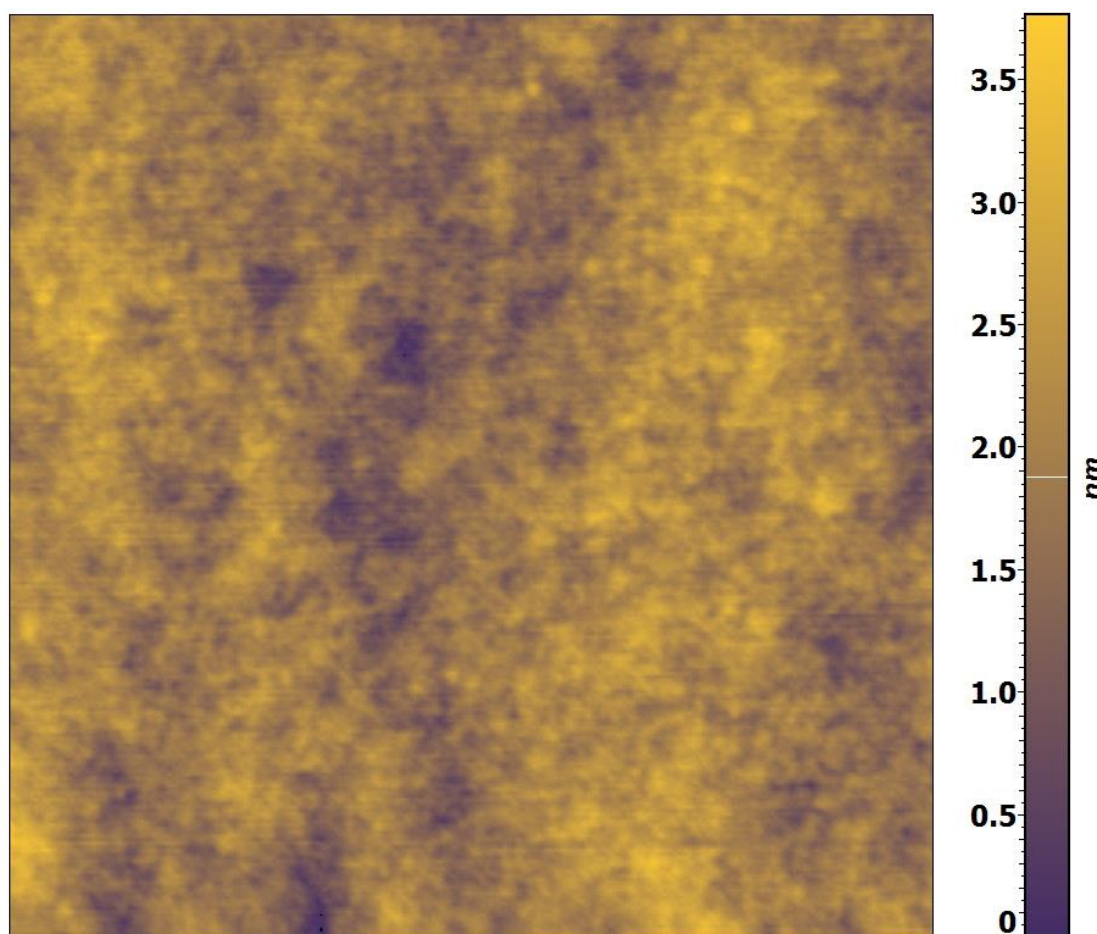
obavljeno nanošenje centrifugom, film je zagrevan na temperaturi od 145 °C 30 minuta na vazduhu. PEDOT:PSS se nanosio iz vodenog rastvora, te je ova temperatura bila neophodna dabi se osiguralo da voda bude uklonjena iz filma. Takođe, PEDOT:PSS na ovoj temperaturi postiže glatka morfologija koja je neophodna da bi se ovaj sloj naneo na relativno grubu površinu ITO elektrode. Potom je sloj polifluorenskog kopolimera F8BT debljine ~80 nm (nabavljenog u *American Dye Source Inc.*) koji emituje žuto-zelenu svetlost nanesen centrifugom iz gumenog kalupa (*spin-cast*) na PEDOT:PSS iz 8 mg/ml hloroformskog rastvora. Pre nego što je nanesen, rastvor polimera je isfiltriran koristeći 0,20 µm PTFE filter. Nakon centrifuge (*spin-coating*), emitujući sloj je zagrevan 10 minuta na 80 °C na vazduhu. Ova temperatura je odabrana, jer je tačka ključanja hloroforma oko 60 °C. Zagrevanje se vršilo na nešto većoj temperaturi da bi se osiguralo da je rastvarač ispario i da nije ostao u filmu.

Potom je tanak sloj (PLAGH)₂[ZnCl₄] [24,26,28,29] nanesen iz vodeno-metanolskog rastvora na polimerni film služeći kao sloj za elektronsko provođenje (injekciju) u OLED konfiguraciji [61]. Koncentracija (PLAGH)₂[ZnCl₄] bila je 2,4 mg/ml, a brzina centrifuge bila je 2000 obrtaja u minuti, dok je nanošenje trajalo 45 sekundi što je dovelo do formiranja sloja (PLAGH)₂[ZnCl₄] debljine 10 nm. Debljina ovog sloja nije optimizovana, međutim ovo je uobičajena debljina koja se koristi prilikom nanošenja ovih slojeva [43]. Naprave su kompletirane aluminijumskom elektrodom debljine 150 nm, na vrhu, koja je nanescena u namenskoj komori za termalno naparavanje koristeći masku sa sitnim otvorima (*shadow mask*), koja je definisana aktivnom oblašću od 12,56 m².

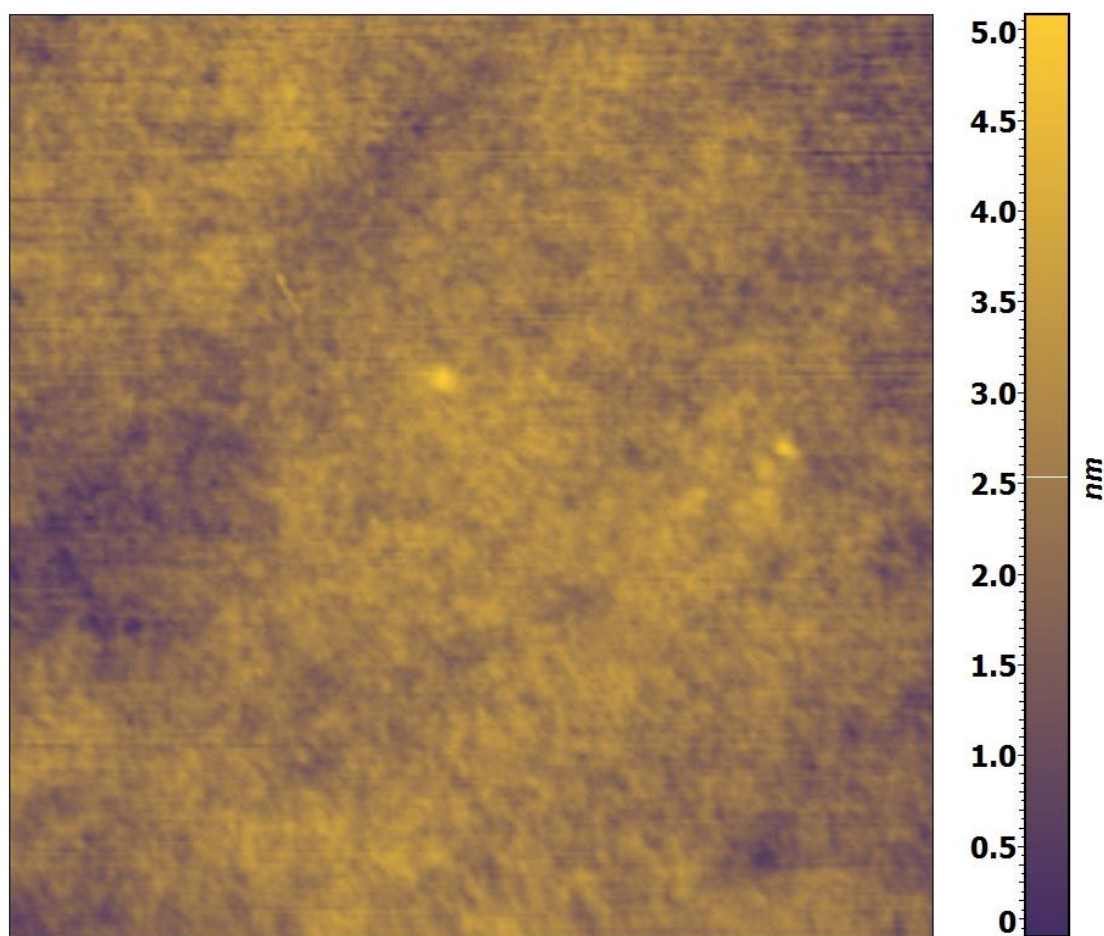
Površinska morfologija filmova je je snimljena mikroskopom atomskih sila (AFM, *Atomic Force Microscope*, proizvođač: *NT-MDT*) koji radi u „osluškujućem“ režimu. J/U karakteristike napravljenih PLED sijalica merene su uz pomoć SMU jedinice za merenje (*SourceMeter Source Measure Unit*, tip: 2400, proizvođač: *Keithley*). Spektri luminanse i elektroluminescence snimljeni su fiber-optičkim spektrofotometrom (tip: USB 2000, proizvođač: *Ocean Optics*), uz pretpostavku Lambertovog emisijonog profila (za merenja luminanse). Sva merenja su obavljena u vazduhu i na sobnoj temperaturi.

5.4.2 Rezultati merenja i diskusija

Kao prvo, topografija površine polimernog filma ispitana je pre i posle nanošenja sloja $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$. Slika 30. predstavlja AFM mikrografike ravnog F8BT polimernog filma (slika 30.a)) i površine filma nakon nanošenja sloja $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ centrifugom (*spin-coating*)(slika 30.b)). Sa ovih slika se može uvideti da je morfologija filma u oba slučaja veoma glatka i homogena sa korenom srednje kvadratne vrednosti (*RMS – root mean square*) grubosti površine koja je beznačajne vrednosti od 0,5 nm za F8BT film do 0,55 nm za površinu F8BT/ $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$. Trebalo bi napomenuti da morfologija površine nijednog filma nije bila izmenjena zbog zagrevanja sijalice na 110 °C.

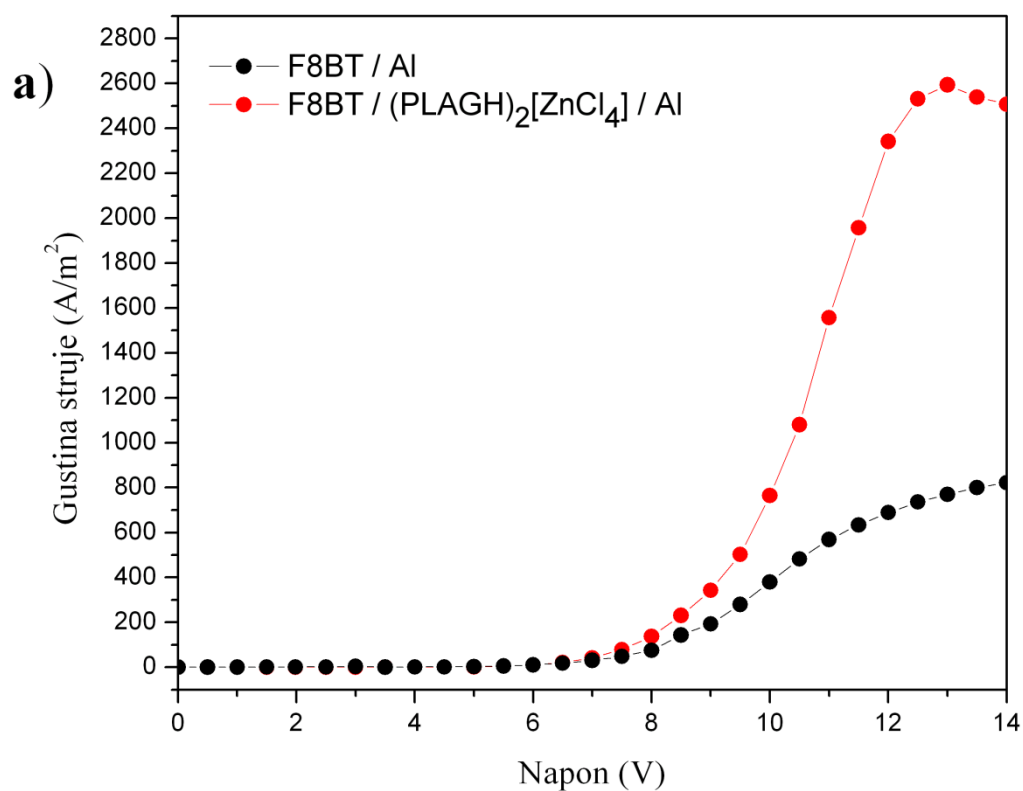


Slika 30.a) AFM grafik površine ravnog F8BT polimernog filma

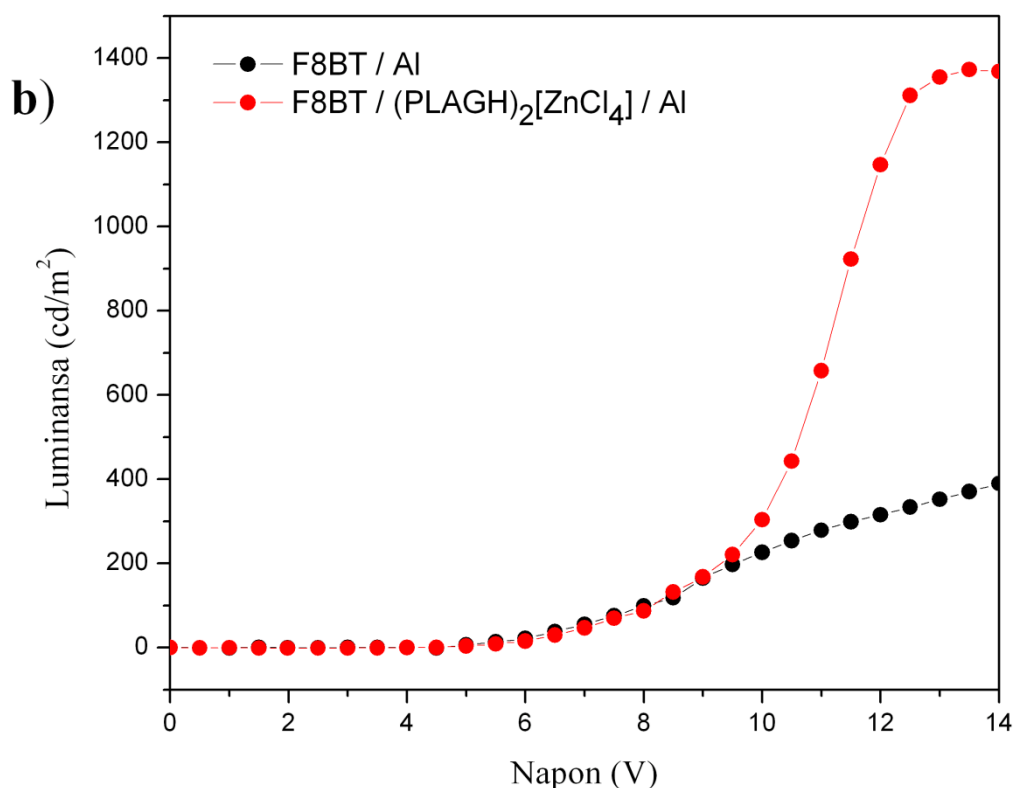


Slika 30.b) AFM grafik površine filma nakon nanošenja sloja $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ centrifugom

Na slikama 31.a) i 31.b) rezultati optoelektronske karakterizacije PLED sijalice sa $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ kao slojem za injekciju elektrona upoređeni su sa performansama referentne PLED naprave na bazi F8BT bez ovog sloja. Kao što se može videti iz podataka prezentovanih u tabeli 4, umetanje sloja $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ rezultiralo je velikim porastom maksimalnih vrednosti kako gustine struje, tako i luminanse (sa 836 na 2593 A/m^2 i sa 394 na 1372 cd/m^2 respektivno), dok je napon paljenja ostao nepromenjen. Međutim, luminescentna efikasnost se pokazala nižom za napravu sa slojem za injekciju elektrona, s obzirom da je porast gustine struje izraženiji od porasta luminanse. Ovo znači da ravnoteža nosilaca naelektrisanja unutar emitujućeg sloja nije još uvek optimizovana i da većinski nosioci (elektroni) dominiraju u gustini struje, ali da stepen rekombinacije nije mnogo visok s obzirom na smanjen broj šupljina.

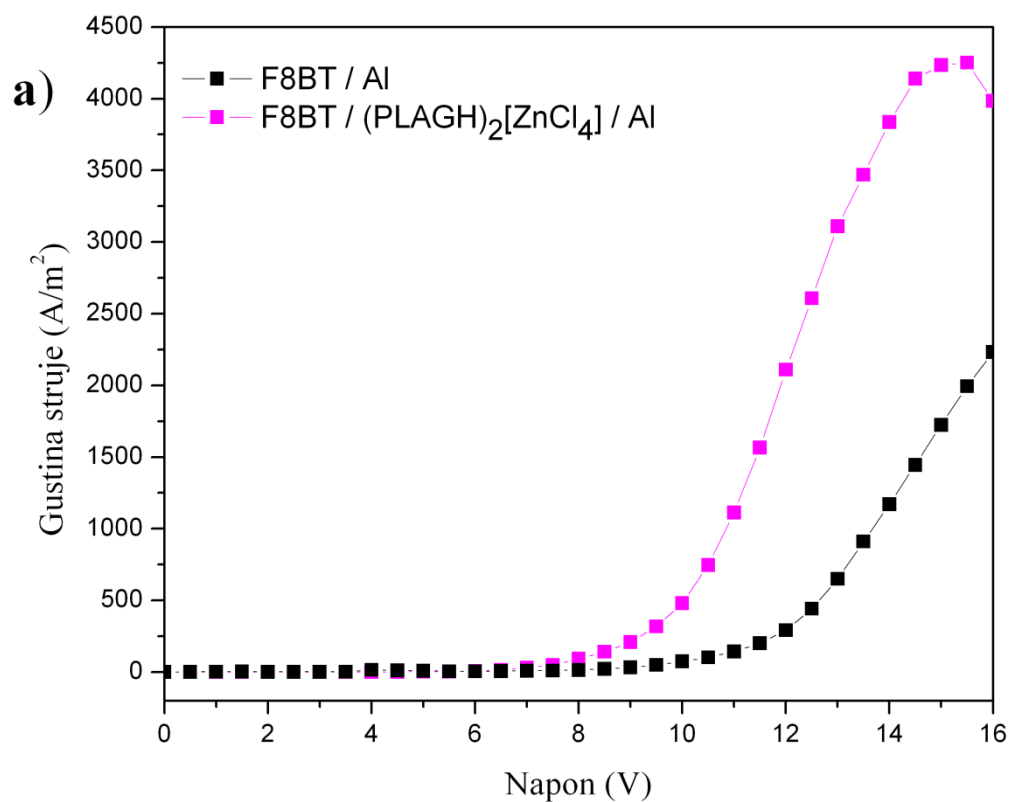


Slika 31.a) Rezultati optoelektronske karakterizacije PLED naprave sa (PLAGH)₂[ZnCl₄] kao slojem za injekciju elektrona upoređeni su sa performansama referentne PLED naprave: J/U karakteristika

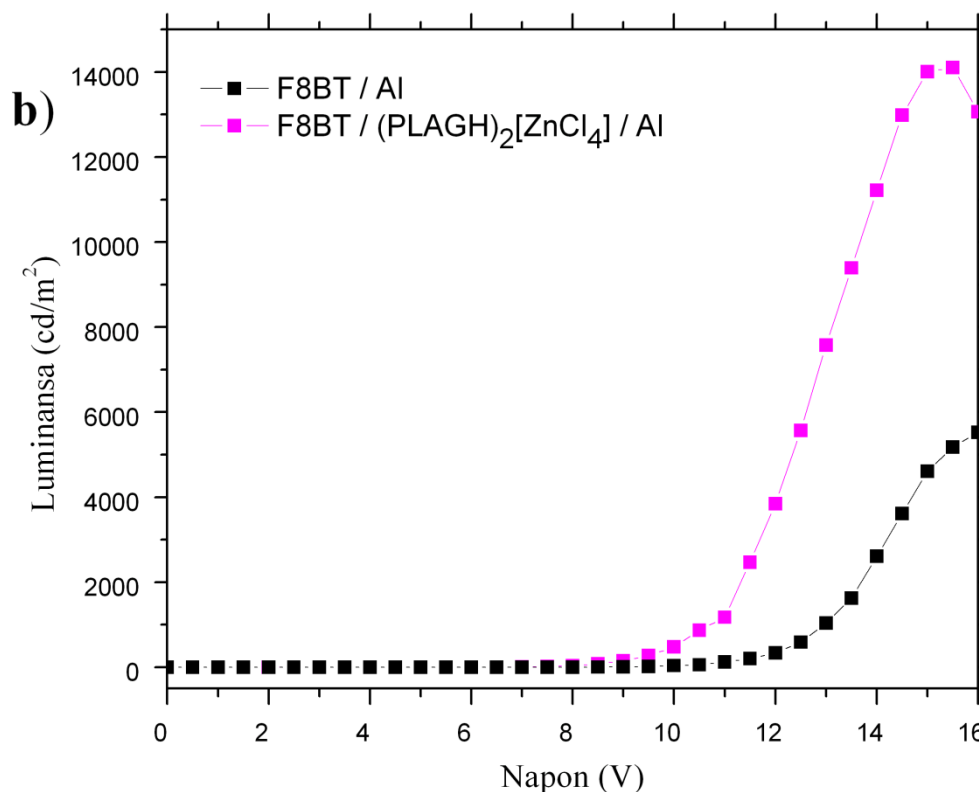


Slika 31.b) Rezultati optoelektronske karakterizacije PLED naprave sa $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ kao slojem za injekciju elektrona upoređeni su sa performansama referentne PLED naprave: L/U karakteristika

Interesantno je da, kao što se može videti na slikama 32.a) i 32.b) i u tabeli 4, je nakon zagrevanja obe sijalice na 110 °C luminescentna efikasnost postala veća za napravu sa slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ za injekciju elektrona, dok su i maksimalna gustina struje i vrednost luminanse ponovo viši za ovu napravu u poređenju sa referentnom. Na sve to, napon paljenja je niži za ovu napravu (6,5 V) nego za referentni (8 V). U ovom slučaju, veća efikasnost sijalice sa ugrađenim slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ može se objasniti mnogo većom dobijenom luminansom (skoro 10 puta većom od vrednosti maksimalne luminanse za istu sijalicu pre zagrevanja, pogledati tabelu 4.), dok gustina struje raste, ali u mnogo manjoj meri. Ovo ukazuje da su injekcije i stope transporta elektrona i šupljina postale uravnoteženije nakon zagrevanja i da ovo vodi višem stepenu rekombinacije i samim tim povećanoj sjajnosti.



Slika 32.a) Rezultati optoelektronske karakterizacije zagrevane PLED naprave na 110 °C sa (PLAGH)₂[ZnCl₄] kao slojem za poboljšanje injekciju elektrone upoređeni su sa performansama zagrevane referentne PLED naprave: J/U karakteristika



Slika 32.b) Rezultati optoelektronske karakterizacije zagrevane PLED naprave sa $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ kao slojem za poboljšanje injekcije elektrona upoređeni su sa performansama zagrevane referentne PLED naprave: L/U karakteristika

Rezultati sa slika 32.a) i 32.b) mogu biti racionalizovani na sledeći način: Sa jedne strane, zagrevanje na relativno niskoj temperaturi ($\sim 100^\circ\text{C}$) je poznat i odavno uspostavljen proces za poboljšanje performansi PLED naprava na bazi F8BT, naročito kada se merenja vrše u vazduhu bez bilo kakve prethodne enkapsulacije, s obzirom da zagrevanje uklanja svaki površinski adsorbovani molekul vode koji može da bude u ulozi zamke za nosioce naelektrisanja, čime bi se smanjili struja i luminansa PLED naprave [72,73]. Osim toga, otkriveno je da se polimerni lanci redistribuiraju prilikom zagrevanja i da postižu konfiguraciju poravnanja energetske nivoa koja pogoduje transportu naelektrisanja [74,75]. Ovo objašnjava na zadovoljavajući način povećanje ukupnih performansi obe naprave, kako referentne tako i modifikovane PLED naprave sa slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$. Sa druge strane,

poređenjem zagrevane F8BT/Al referentne naprave i F8BT/(PLAGH)₂[ZnCl₄]/Al naprave, poboljšane performanse ovog drugog mogu biti objašnjene boljim poravnanjem (*alignment*) energetskih nivoa na spojevima (PLAGH)₂[ZnCl₄] i Al katodnog priključka, što olakšava injekciju elektrona i transport do F8BT emitujućeg nivoa. Ovo poravnanje energetskih nivoa vodi ka spuštanju barijere za injekciju elektrona i samim tim do veće luminescencije i smanjenog napona paljenja, što može biti objašnjivo uzimajući u obzir jonsku prirodu (PLAGH)₂[ZnCl₄], zbog koje se očekuje formiranje jakog dipola, što je već primećeno i kod drugih sličnih jedinjenja [28,29], dok organski deo ovog katjonskog kompleksa (PLAGH⁺) može ozbiljno da olakša transport naelektrisanja. Ove pretpostavke mogu biti potvrđene eksperimentalno X-zracima i UV-Vis fotoelektronskom spektroskopijom u nekim budućim istraživanjima.

Tabela 4.

	V_{on} (V)	J_{max} (A/m²)	L_{max} (cd/m²)	Lum. Eff_{max} (cd/A)
Referentna OLED naprava	5,0	836	394	2,64 (pri 5.5 V / 14 cd/m ²)
OLED naprava sa (PLAGH)₂[ZnCl₄]	5,0	2593	1372	1,90 (pri 5.5 V / 9 cd/m ²)
Zagrevana referentna OLED naprava	8,0	2590	5850	2,67 (pri 15 V / 4610 cd/m ²)
Zagrevana OLED naprava sa (PLAGH)₂[ZnCl₄]	6,5	4251	14106	3,32 (pri 15,5 V / 14106 cd/m ²)

6 Zaključak i dalji pravci istraživanja

Ovaj rad obuhvata kako teorijske osnove tako i veliki broj rezultata optičkih merenja. Ovde se na jednom mestu mogu naći korisne informacije za svakoga ko ima želju da se upozna sa suštinskim znanjem koje je neophodno za bavljenje optičkim izvorima. Ispitano je nekoliko reprezentativnih primeraka organometalnih kompleksa koji uključuju potpuno novi organski materijal (PLAG) i relativno lako dostupne metale poput bakra, kobalta i cinka. Kompleksi su ispitivani iz ugla fotoluminescencije u domenu vidljivog spektra, a zatim su se dobijeni spektri analizirali i razlagali na elementarne prelaze elektrona koristeći Lorencov model.

Rezultati su pokazali da organometalni kompleks sa kobaltom ima za dva do tri reda veću fotoluminescenciju od organometalnih kompleksa sa bakrom. Ipak za komplekse bakra i kobalta moglo se zaključiti da poseduju slabu ili srednje slabu fotoluminescenciju. Kompleks cinka je međutim pokazao izrazito snažnu fotoluminescenciju. Za ovaj materijal uređaj za merenje fotoluminescencije je morao da se podesi tako da meri spektar materijala sa visokom fotoluminescencijom. To znači da je vreme prikupljanja fotona značajno smanjeno, zato ne sme da zavara što kompleks kobalta i kompleks cinka naizgled imaju sličan intenzitet fotoluminescencije. Do zaključaka sa došlo ispitujući fotoluminescenciju materijala pobuđujući ih laserskom svetlošću talasne dužine 325 nm, 458 nm, 488 nm i 514,5 nm. Takođe je dokazano da fotoluminescencija ne potiče od poznatih polaznih komponenata od kojih su dobijena organometalna jedinjenja. Jasno je da fotoluminescencija ne potiče od metala, jer metali nemaju energetski procep, dok je i PLAG u samostalnom izdanju pokazao zanemarivu fotoluminescenciju. Ovim se zaključuje da sva fotoluminescencija potiče od sadejstva metala i organskog dela jedinjenja (PLAG).

U svim slučajevima ovde sa povećanjem snage lasera rastao je intenzitet fotoluminescencije. Napravljeno je i poređenje fotoluminescencije $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ i poznatog materijala koji se koristi kao emitujući sloj u OLED sijalici. Iako su $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ tablete napravljene sa većim prečnikom da bi se uvećala površina hlađenja, ovo nije bilo dovoljno da bi se održao stabilan signal fotoluminescencije ovog materijala. Intenzitet opada brzo tokom vremena izlaganja što je moglo biti uočeno u vremenskim intervalima reda sekunde. Ovo može biti istaknuto kao glavna prednost $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ u mogućoj primeni

u svetlosnim izvorima, osim potpuno uporedivih intenziteta fotoluminescencije ovog materijala sa intenzitetima dobro poznatih fotoluminescentnih materijala.

Najizrazitiji potencijal među kompleksima koji sadrže PLAG pokazao je kompleks cinka, te je izabran za najboljeg kandidata za primenu u domenu organskih svetlećih dioda. Napravljen je i kratak osvrt na Ramanove spektre. Na kraju su navedene I/U i L/U karakteristike OLED sijalice koja je napravljena koristeći jedinjenje sa $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$. Nije bilo moguće umešati $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ sa nekim od poluprovodničkih polimera dostupnih u laboratoriji, te se stoga odustalo od ideje da $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ bude iskorišćen kao emitujući sloj u OLED napravi. Pristupilo se novoj ideji, a to je da se $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ iskoristi kao sloj za poboljšanje injekcije elektrona što je dalo izrazito dobre rezultate koji su takođe prikazani u ovom poglavlju. Osim toga, upoređena je dobijena OLED naprava sa slojem za poboljšanje injekcije elektrona sa OLED napravom bez ovog sloja. Najbolji rezultati dobijeni su nakon primene zagrevanja na celu OLED napravu.

Prvi put je korišćen $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ kao sloj za injekciju elektrona u strukturi PLED naprave bazirane na F8BT polimeru. Pre primene zagrevanja na celu napravu, naprava sa slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ imala je oko 4 puta veću sjajnost, ali u isto vreme i manju efikasnost. Naprava sa slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ imala je maksimalnu efikasnost od 1,9 cd/A, dok je za napravu bez ovog sloja efikasnost bila 2,64 cd/A. Zagrevanje je dovelo povećanja napona paljenja, što je loše, međutim kod naprave sa slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ to povećanje je bilo manje. Napon paljenja je porastao sa 5 V na 6,5 V, dok je naprava bez ovog sloja imala porast sa 5 V na 8 V. Posebno mesto kao najveće dostignuće zauzima zagrevana verzija PLED naprave sa slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ kao katodnim slojem sa naponom paljenja od 6,5 V i maksimalnom luminansom od 14106 cd/m². Poredeći zagrevane verzije PLED naprave vidi se da je luminansa porasla za čitav red veličine (10-12 puta) i za napravu sa slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ i za napravu bez tog sloja. Luminansa zagrevane naprave sa slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ bila je veća oko 2,5 puta od zagrevane naprave bez sloja $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$. Posle zagrevanja je takođe porasla efikasnost obe naprave. Za napravu bez sloja $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ maksimalna efikasnost je neznatno porasla sa 2,64 na 2,67 cd/A. Za napravu sa slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ maksimalna efikasnost je značajno porasla sa 1,9 na 3,32 cd/A. Poboljšane performanse naprave sa slojem $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ mogu biti objašnjene boljim poravnanjem (*alignment*) energetskih nivoa na spojevima

(PLAGH)₂[ZnCl₄] i Al katodnog priključka što može biti potvrđeno eksperimentalno X-zracima i UV-Vis fotoelektronskom spektroskopijom u nekim budućim istraživanjima.

7 Literatura

- [1] I. Omae, "Application of the five-membered ring blue light-emitting iridium products of cyclometalation reactions as OLEDs," *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 310, 2016, Pages 154–169.
- [2] C.-L. Ho, H. Li, W.-Y. Wong, "Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications," *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume 751, 2014, Pages 261–285.
- [3] Z. Wu, D. Ma, "Recent advances in white organic light-emitting diodes," *Materials Science and Engineering Reports*, Volume 107, 2016, Pages 1–42.
- [4] R. Coehoorn, H. Boerner, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology: White Organic Light-emitting Diodes*. Pergamon Press, Oxford, 2008.
- [5] J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, J.A.G. Williams, "Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters," *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 255, 2011, Pages 2401–2425.
- [6] M. Lepeltier, D. Gigmes, F. Dumur, "Green phosphorescent organic light-emitting devices based on wide bandgap host materials," *Synthetic Metals*, Volume 199, 2015, Pages 360–364.
- [7] J. Jayabharathi, K. Jayamoorthy, V. Thanikachalam, "Synthesis, photophysical and electroluminescent properties of green organic light emitting devices based on novel iridium complexes containing benzimidazole ligands," *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume 761, 2014, Pages 74–83.
- [8] F. Xu, J.-Y. Kwon, J.-H. Kim, H. U. Kim, J. M. Lim, H. Cho, C. Lee, J. Lee, J.-I. Lee, D.-H. Hwang, "Highly efficient yellow and white phosphorescent organic light-emitting diodes using a benzothiazole-liganded new iridium complex," *Synthetic Metals*, Volume 162, 2012, Pages 1421–1428.
- [9] X.-M. Yu, G.-J. Zhou, C.-S. Lam, W.-Y. Wong, X.-L. Zhu, J.-X. Sun, M. Wong, H.-S. Kwok, "A yellow-emitting iridium complex for use in phosphorescent multiple-emissive-layer white organic light-emitting diodes with high color quality and efficiency," *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume 693, 2008, Pages 1518–1527.
- [10] Y. Liu, Y. Wang, C. Li, Y. Huang, D. Dang, M. Zhu, W. Zhu, Y. Cao, "Red polymer light-emitting devices based on an oxadiazole-functionalized europium(III) complex," *Materials Chemistry and Physics*, Volume 143, 2014, Pages 1265–1270.
- [11] R. Ramamoorthy, P.K. Dutta, S.A. Akbar, "Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications," *Journal of Materials Science*, 2003, Volume 38, Pages 4271–4282.
- [12] C. Shane, C.-L. Lo, T.-W. Sung, "Review on recent developments of fluorescent oxygen and carbon dioxide optical fiber sensors," *Photonic Sensors*, 2011, Volume 1, Pages 234–250.

-
- [13] A. Kapturkiewicz, *Electrochemiluminescent systems as devices and sensors. In electrochemistry of functional supramolecular systems*, P. Ceroni, A. Credi, and M. Venturi, Eds., Wiley, 2010.
- [14] R. Chen, A.D. Farmery, A.Obeid, and C.E.W. Hahn, "A Cylindrical-Core Fiber-Optic Oxygen Sensor Based on Fluorescence Quenching of a Platinum Complex Immobilized in a Polymer Matrix," *IEEE Sensors Journal*, Volume 12, 2012, Pages 71-75.
- [15] D.P. O'Neal, M.A. Meledeo, J.R. Davis, B.L. Ibey, V.A. Gant, M.V. Pishko, and G.L. Coté, "Oxygen Sensor Based on the Fluorescence Quenching of a Ruthenium Complex Immobilized in a Biocompatible Poly(Ethylene Glycol) Hydrogel," *IEEE Sensors Journal*, Volume 4, 2004, Pages 728-734.
- [16] C.S. Chu, Y.L. Lo, and T.W. Sung, "Review on Recent Developments of Fluorescent Oxygen and Carbon Dioxide Optical Fiber Sensor," *Photonic Sensors*, Volume 1, 2011, Pages 234-250. and references therein.
- [17] K.K.W. Lo, M.W. Louie, and K.Y. Zhang, "Design of luminescent iridium(III) and rhenium(I) polypyridine complexes as in vitro and in vivo ion, molecular and biological probes," *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 254, 2010, Pages 2603-2622.
- [18] Q. Zhao, F.Y. Li, and C.H. Huang, "Phosphorescent chemosensors based on heavy-metal complexes," *Chemical Society Reviews*, Volume 39, 2010, Pages 3007-3030.
- [19] M.X. Yu, Q. Zhao, L.X. Shi, F.Y. Li, Z.G. Zhou, H. Yang, T. Yi, and C.H. Huang, "Cationic iridium(III) complexes for phosphorescence staining in the cytoplasm of living cells," *Chemical Communications*, 2008, Pages 2115-2117.
- [20] S.W. Botchway, M. Charnley, J.W. Haycock, A.W. Parker, D.L. Rochester, and J.A. Weinstein, J.A. Gareth Williams, "Time-resolved and two-photon emission imaging microscopy of live cells with inert platinum complexes," *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.*, Volume 105, 2008, Pages 16071-16076.
- [21] G. Urban, *Optical Guided-wave Chemical and Biosensors II*, Springer, Heidelberg, Germany, 2010.
- [22] J. S. Casas, D. Couce, J. Sordo, "Coordination chemistry of vitamin B₆ and derivatives: A structural overview," *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 256, 2012, Pages 3036-3062.
- [23] J.E. Wampler, and J.E. Churchich, "Phosphorescence of Pyridoxal," *Journal of Biological Chemistry*, Volume 244, 1969, Pages 1477-1480.
- [24] V.M. Leovac, Lj.S. Vojinović-Ješić, V.I. Češljević, S.B. Novaković, and G.A. Bogdanović, {4-[(Carbamimidoylhydrazono) methyl - 2N1,N4] - 5 -hydroxymethyl - 2 - methylpyridinium - 3 - olate - O} (methanol - O) copper(II) dinitrate, *Acta Crystallographica*, Volume C65, 2009, Pages m337-m339.
- [25] M.M. Lalović, Lj.S. Jovanović, Lj.S. Vojinović-Ješić, V.M. Leovac, V.I. Češljević, and M.V. Rodić, Syntheses, crystal structures, and electrochemical characterizations of two octahedral iron(III) complexes with Schiff base of pyridoxal and aminoguanidine, *Journal of Coordination Chemistry*, Volume 65, 2012, Pages 4217-4229.

- [26] V.M. Leovac, M.D. Joksović, V.Divjaković, Lj.S. Jovanović, Ž. Šaranović, and A. Pevec, Synthesis, spectroscopic and X-ray characterization of a copper(II) complex with the Schiff base derived from pyridoxal and aminoguanidine: NMR spectral studies of the ligand, *Journal of Inorganic Biochemistry*, Volume 101, 2007, Pages 1094-1097.
- [27] M.M. Lalović, Lj.S. Vojinović-Ješić, Lj.S. Jovanović, V.M. Leovac, V.I. Češljević, and V.Divjaković, Synthesis, characterization and crystal structure of square-pyramidal copper(II) complexes with pyridoxylidene aminoguanidine, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 388, 2012, Pages 157-162.
- [28] M.G. Jelić, N. Boukos, M. M. Lalović, N. Ž. Romčević, V. M. Leovac, B. B. Hadžić, S. S. Baloš, Lj. S. Jovanović, M. P. Slankamenac, M. B. Živanov, and Lj. S. Vojinović-Ješić, "Synthesis, structure and photoluminescence properties of copper(II) and cobalt(III) complexes with pyridoxalaminoguanidine," *Optical Materials*, Volume 35, 2013, Pages 2728-2735.
- [29] M.M. Radanović, M.G. Jelić, N.Ž. Romčević, N.Boukos, Lj.S. Vojinović-Ješić, V.M. Leovac, B.B. Hadžić, B.M. Bajac, L.F. Nađ, C.Chandrinou, S.S. Baloš, " Synthesis, structure and photoluminescence of (PLAGH)₂[ZnCl₄] and comparative analysis of photoluminescence properties with tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)," *Materials Research Bulletin*, Volume 70, 2015, Pages 951–957.
- [30] M.M. Radanović, "Kompleksi nekih prelaznih metala sa Šifovim bazama aminogvanidina", doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Srbija, 2015.
- [31] Discover Lighting, "<http://www.ies.org/lighting/history/timeline-of-lighting.cfm>", 2016.
- [32] G. Held, *Introduction to Light Emitting Diodes*, CRC Press, Florida, US, 2009.
- [33] A. Kitai, *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes*, Wiley, West Sussex, GB, 2011.
- [34] E.W. Williams, R. Hall, *Luminescence and Light Emitting Diodes*, Pergamon Press, Oxford, GB, 1978.
- [35] Edison Tech Center, "www.edisontechcenter.org", 2016.
- [36] Z. Kafafi, *Organic Electroluminescence*, CRC Press, Florida, US, 2005.
- [37] L. Pereira, *Organic Light-Emitting Diodes: The Use of Rare Earth and Transition Metals*, CRC Press, Florida, US, 2012.
- [38] J. Kalinowski, *Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characteristics and Processes*, Technical University of Gdansk, Poland, 2005.
- [39] M. Mazzeo, *Organic Light Emitting Diodes*, Sciyo, Rijeka, Croatia, 2009.
- [40] Z. Li, H. Meng *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, CRC Press, Florida, US, 2007.
- [41] M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, L.C. Palilis, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygellou, N. Konofaos, A. Iliadis, I. Kostis, G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, Reduced transition metal oxides as electron injection layers in hybrid-PLEDs, *Microelectronics Engineering*, Volume 90, 2012, Pages 59-61.

-
- [42] D.G. Georgiadou, M. Vasilopoulou, L.C. Palilis, I.D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, V. Constantoudis, S. Kennou, A. Karantonis, D. Dimotikali, P. Argitis, All-Organic Sulfonium Salts Acting as Efficient Solution Processed Electron Injection Layer for PLEDs, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Volume 5, Pages 12346–12354 2013.
- [43] L.C. Palilis, M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, P. Argitis, A water soluble inorganic molecular oxide as a novel efficient electron injection layer for hybrid light-emitting diodes (HyLEDs), *Organic Electronics*, Volume 11, 2010, Pages 887-894.
- [44] P.C. Kao, C.C. Chang, S.Y. Lin, Role of K₂CO₃ as an n-type dopant in enhancing the electron injection and transport of organic light-emitting devices, *Surface and Coatings Technology*, Volume 231, 2013, Pages 135-139.
- [45] M. Aleksandrova, M. Rassovska, G. Dobrikov, Efficiency improvement of polymer light-emitting devices using titanium and titanium dioxide as electron injecting layers, *Solid-State Electronics*, Volume 62, 2011, Pages 14-18.
- [46] T.W. Lee, O. Park, H.M. Lee, L.M. Do, T. Zyung, Effect of ion concentration in the ionomers used as an electron injecting layer in polymer light-emitting diodes, *Synthetic Metals*, Volume 111–112, 2000, Pages 225–227.
- [47] Y. Chen, Z. Lei, X. Zhang, S. Chua, W. Xu, B. Liu, O. Changjin, L. Xie, Q. Fan, W.Y. Lai, W. Huang, Efficient blue organic light-emitting devices based on solution-processed starburst macromolecular electron injection layer, *Journal of Luminescence*, Volume 170, 2016, Pages 50-55.
- [48] C.L. Wu, Y. Chen, Hydroxyethyl cellulose filled with M²⁺ chelate complexes with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as an effective electron-injection layer for polymer light-emitting diodes, *Organic Electronics*, Volume 25, 2015, Pages 156-164.
- [49] H.C. Lin, C.-M. Tsai, J.T. Lin, K.R.J. Thomas, Novel red and white PLED devices consisting of PVK blended with blue-emitting fluorene derivatives and carbazole dopants, *Synthetic Metals*, Volume 156, 2006, Pages 1155-1160.
- [50] H. Tsujimoto, S. Yagi, H. Asuka, Y. Inui, S. Ikawa, T. Maeda, H. Nakazumi, Y. Sakurai, Pure red electrophosphorescence from polymer light-emitting diodes doped with highly emissive bis-cyclometalated iridium(III) complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume 695, 2010, Pages 1972–1978.
- [51] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer, Dynamics in Molecular Systems*, Wiley, Weinheim, Germany, 2011.
- [52] K. Masuda and M. Silver, *Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors*, Plenum Press, New York, US, 1974.
- [53] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, GB, 2005.
- [54] N. W. Alcock, T. K. Chandrashekar, R. J. Deeth, T. J. Kemp, J. Leciejewicz, H. D. Lutz, M. Ravikanth, *Coordination Chemistry*, Springer, New York, US, 1995.
- [55] S. Perkowitz, *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, Academic Press, London, GB, 1993.

- [56] Renishaw Inc. official website, " <https://www.renishaw.com/en/raman-spectroscopy--6150>," 2016.
- [57] Chemistry LibreTexts website - Photoluminescence Spectroscopy section, "<http://chem.libretexts.org>," 2016.
- [58] J. Marmon, G. Lisensky, W. deProphetis, "Preparation of an Organic Light Emitting Diode," . *American Chemical Society*, Volume 122, 2000, Pages 7426–7427.
- [59] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Wiley, West Sussex, GB, 2004.
- [60] W.F. Maddams "The Scope and Limitations of Curve Fitting". *Applied Spectroscopy*, Volume 34, 1980, Pages 245–267.
- [61] M.G. Jelić, D.G. Georgiadou, M.M. Radanović, N.Ž. Romčević, K.P. Giannakopoulos, V.M. Leovac, L.F. Nađ, Lj.S. Vojinović-Ješić, "Efficient electron injecting layer for PLEDs based on (PLAGH)₂[ZnCl₄]," *Optical and Quantum Electronics*, Volume 48, 2016, Article 276.
- [62] S. Konar, A. Jana, K. Das, S. Ray, S. Chatterjee, J.A. Golen, A.L. Rheingold, S.K. Kar "Synthesis, crystal structure, spectroscopic and photoluminescence studies of manganese(II), cobalt(II), cadmium(II), zinc(II) and copper(II) complexes with a pyrazole derived Schiff base ligand," *Polyhedron*, Volume 30, 2011, Pages 2801–2808.
- [63] Y.-N. Zhao, C.-C. Zhang, Q.-G. Zhai, S.-N. Li, Y.-C. Jiang, M.-C. Hu, "Solvent-introduced two novel copper(II)–letrozolate compounds: Solvothermal synthesis, crystal structures and photoluminescence property," *Inorganica Chimica Acta*, Volume 405, 2013, Pages 176–181.
- [64] S.L. Zheng, J.H. Yang, X.L. Yu, X.M. Chen, W.T. Wong, " Syntheses, structures, photoluminescence, and theoretical studies of d10 metal complexes of 2,2'-dihydroxy-[1,1'] binaphthalenyl-3,3'-dicarboxylate," *Inorganic Chemistry*, Volume 43, 2004, Pages 830-838.
- [65] C.R. Brundle, C.A. Evans Jr., S. Wilson, *Encyclopedia of Material Characterization*, Manning Publications, Greenwich, GB, 1992.
- [66] J. I. Pankove, *Electroluminescence*, Springer Verlag, Berlin, Germany, 1977.
- [67] H. K. Henisch, *Electroluminescence*, Pergamon Press, Oxford, GB, 1962.
- [68] L. X. Xiao, Z. J. Chen, B. Qu, J. X. Luo, S. Kong, Q. H. Gong and J. Kido, Recent progresses on Materials for Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices *Advanced Materials*, Volume, 23, 2011, Pages 926-952.
- [69] L.F. Santos, R.F. Bianchi, R.M. Faria, Electrical properties of polymeric light-emitting diodes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 338–340, 2004, Pages 590-594.
- [70] K.L. Paik, N.S. Baek, H.K. Kim, J.H. Lee, Y. Lee, Synthesis and electroluminescence properties of novel silicon-based copolymers containing oxadiazole and fluorene units for PLED, *Optical Materials*, Volume 21, 2003, Pages 135-142.
- [71] A. Kumar, P.K. Bhatnagar, P.C. Mathur, K. Tada, M. Onoda, Improved electrical and optical properties of MEH-PPV light emitting diodes using Ba buffer layer and porphyrin, *Applied Surface Science*, Volume 252, 2006, Pages 3953-3955.

-
- [72] B. Dargatz, J. Gonzalez-Juliana, M. Bram, P. Jakes, A. Besmehn, L. Schade, R. Röder, C. Ronning, O. Guillon, FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide—Part I: Enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 36, 2016, Pages 1207–1220.
- [73] W.M. Sears, Electrical conductance through adsorbed water molecules on freshly fractured glass surfaces, *Sensors and Actuators B: Chemistry*, Volume 195, 2014, Pages 109–115.
- [74] R. Sharma, J. Brendt, A. Merkulov, V. Wagner, Effects of post-lift-off annealing conditions on contact oxidation of Ti–Au top-contacts in In–Sn–Zn–O TFT, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 34, 2015, Pages 291–296.
- [75] X. Xu, F. Zhang, J. Zhang, H. Wang, Z. Zhuo, Y. Liu, J. Wang, Z. Wang, Z. Xu, High efficient inverted polymer solar cells with different annealing treatment, *Materials Science and Engineering C*, Volume 32, Pages 2013, 685–691.

8 Biografija

Miodrag G. Jelić rođen je u Novom Sadu. Godine 2000. upisao je Fakultet tehničkih nauka, Departman za Elektrotehniku i računarstvo, smer Mikroračunarska elektronika. Odbranio je diplomski rad pod naslovom „Ispitivanje karakteristika laserskih izvora pomoću optičkog spektralnog analizatora“ i prezentovao ga na Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ i stekao zvanje master inženjera elektrotehnike i računarstva. Nedugo zatim prezentovao je rad „Uticaj temperature na PMD i CD disperziju pri velikim brzinama prenosa u optičkim komunikacijama“ na Institutu za fiziku u Beogradu i počeo da pokazuje interesovanje da nastavi akademsku karijeru.

Uspešno je položio sve ispite na doktorskim studijama sa najvišim ocenama i izdao 5 radova u časopisima sa SCI liste i prezentovao mnogobrojne radove na međunarodnim i domaćim konferencijama. Za vreme rada na fakultetu angažovan je na radu na dva interdisciplinarna projekta: iii45003, "Optoelektronski nanodimenzioni sistemi - put ka primeni" i iii43008, "Razvoj metoda, senzora i sistema za praćenje vode, vazduha i zemljišta". Radio je istraživanja u oblastima optičkih mreža, fiber-optičkih senzora, optičkih izvora i optičkih materijala. Saradivao je na ovim istraživanjima sa Fakultetom tehničkih nauka u Novom Sadu, Prirodno-matematičkim fakultetom u Novom Sadu, Institutom za fiziku u Beogradu i Nacionalnim institutom za nauke o materijalima „Demokritos“ u Atini. Najznačajnije rezultate ostvario je u oblastima fiber-optike, fotoluminescencije i organskih svetlećih dioda.

Jedan od najznačajnijih naučnih radova koji je napisao u kome je prvi autor zove se „Sinteza, struktura i fotoluminescentna svojstva bakar(II) i kobalt(III) kompleksa sa piridoksalaminogvanidinom“ i objavljen je u časopisu *Optical Materials*. Takođe značajan rad u kome je drugi autor zove se „Sinteza, struktura i fotoluminescencija $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ i komparativna analiza fotoluminescentnih svojstava sa $\text{tris}(2,2'\text{-bipyridine})\text{ruthenium(II)}$ “ takođe u časopisu od velikog naučnog značaja, *Materials Research Bulletin*. Na kraju treba spomenuti i rad u kojem je prvi autor i koji predstavlja zapažen rezultat publikovan u *Optical and Quantum Electronics* časopisu pod nazivom „Efikasan sloj za poboljšanje injekcije elektrona za polimerne svetleće diode na bazi $(\text{PLAGH})_2[\text{ZnCl}_4]$ “.

Radio je u nastavi na predmetima Optoelektronske komponente i Primenjena optoelektronika. Član je Optičkog društva Srbije. Osvojio je prvu nagradu na takmičenju pod nazivom

"Entrepreneur Award for best demonstrating the understanding of entrepreneurial skills and explanation of turning a scientific invention into a commercial success" u Trstu.

Osim na Fakultetu tehničkih nauka, radio je i u privredi na međunarodnim projektima za automobilsku i audio industriju. Stekao je ISTQB sertifikat za softver testere. Radio je QA testiranje Java i C# audio aplikacija u Pajton okruženju, kao i *unit testing* drajvera u savremenim automobilskim sistemima u C okruženju.

Govori tri strana jezika na naprednom ili srednje naprednom nivou: engleski, nemački i norveški.