

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Justina Anulytė

NAUJŲ BICIKLINIŲ JUNGINIŲ SU AROMATINĖMIS ŠONINĖMIS GRUPĖMIS
ELEKTRINIŲ IR FOTOELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Aplinkos ir cheminė fizika

Studentė:

Justina Anulytė

Darbo vadovas:

prof. Kęstutis Arlauskas

Recenzentas:

doc. dr. Nerijus Nekrašas

Instituto direktorius:

prof. Valdas Šablinskas

Vilnius, 2020

Turinys

Turinys	2
ĮVADAS.....	3
1. TEORINIS ĮVADAS	4
1.2 Organiniai šviesos diodai	4
1.2.1. OLED veikimo principas	6
1.2. Krūvio pernaša organinėse medžiagose	6
1.3. Bicikliniai junginiai.....	8
1.3.1. Hidrazonų pritaikymo galimybės	11
2. BANDINIŲ PARUOŠIMAS	13
2.1. Terminis garinimas	13
2.2. Tirpalų paruošimas sluoksniams lieti.....	14
2.2.1 Liejimas iš tirpalo (Drop-casting)	15
3. Tyrimo metodai	16
3.1. Elektriniai matavimai	16
3.1.1. Voltamperinių charakteristikų ir elektroliuminescencijos tyrimas	16
3.1.2. CELIV metodas.....	17
3.2. Luminescencijos, sugerties ir jonizacinio potencialo matavimai	18
4. OLED struktūros elementai.....	20
5. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	22
5.1. Junginiai tirpinami dichloretano ir tetrachidrofurano tirpikluose bei atlikti šių junginių optiniai matavimai.	22
5.2. Junginiai tirpinami chloroformo tirpiklyje bei atlikti šių junginių optiniai matavimai.	36
Rezultatai ir išvados.....	49
Santrauka.....	50
Summary	51
Literatūra.....	52

IVADAS

Organinės medžiagos – tai nauja puslaidininkių karta. Tokių medžiagų gamyba yra pigi ir technologiškai paprasta. Dėl sparčiai augančios organinių medžiagų įvairovės ir gana paprastos jų savybių kontrolės, šios medžiagos naudojamos naujiems molekulinų puslaidininkių gaminiams: kopijuokliams ir lazeriniams spausdintuvams, lankstiems organiniams vaizduokliams, plonasluoksniams tranzistoriams, bei organiniams šviesą emituojantiems prietaisams (*trump.* OLED, *angl.* organic light emitting device). OLED – efektyvus elektroluminescuojantis prietaisas, kurio sukūrimas tapo daugiasluoksnių organinių darinių technologijos plėtros pradžia. [1]

Pirmieji organinių medžiagų elektroluminescencijos stebėjimai atlikti dar 1953 m., kur buvo pastebėta, kad šviečia celiuliozės plėvelė. Po dešimties metų pranešta apie dar vieną organinę medžiagą, kuri spinduliuoja šviesą, tačiau šiems šviesą emituojantiems vieno sluoksnio prietaisams buvo reikalinga ypač didelė įtampa, o gautas efektyvumas mažas. [2] Šis tyrimas nepasiekė daugiau nei laboratorijos lygis, nes pagaminti prietaisai nebuvo pakankamai stabilūs ar veiksmingi, kad taptų komerciniais. 1980 metų pradžioje pamėginta pagerinti OLED efektyvumą, patobulinant OLED gamybą plonų sluoksnių formavimo technologija, naudojant antraceno molekules, tačiau net ir po šių pokyčių efektyvumas buvo mažas. [3] OLED proveržis pramonėje prasidėjo, kai 1987 m. „Kodak“ kompanijos tyrėjai suformavo įrenginį su dviem plonais organiniais sluoksniais tarp anodo ir katodo, ir gavo didelio intensyvumo emisiją. Prietaiso elektroluminescencija registruota mažose įtampose (2,5V), nors efektyvumas ir nebuvo toks didelis, tačiau šis tyrimas atkreipė didžiulį mokslininkų ir tyrėjų dėmesį. [2] Tolesnėje OLED struktūros raidoje pritaikyti (TPD) ir elektronų (Alq_3) pernašos sluoksniai. Per pastaruosius keletą metų OLED technologija tapo labai populiari gaminat didelius ekranus bei taikant juos išmaniosiose technologijose, taip pat esminis šios technologijos pritaikymas yra pakeisti tradicinius šviesos šaltinius. [3]

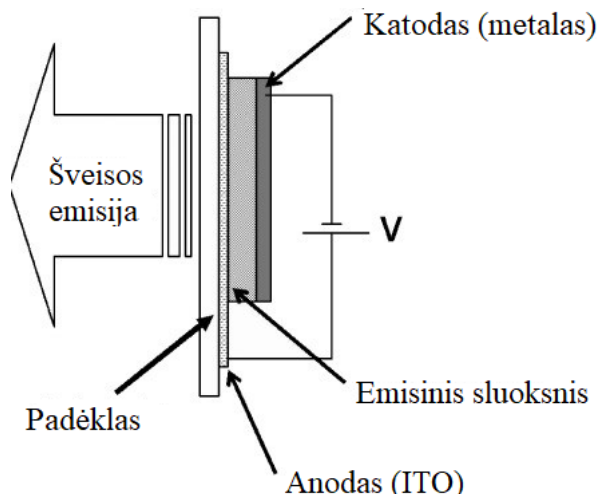
XX a. viduryje Korėjos mokslininkai tyrinėjo aromatinės molekules (aromatingumą), kurios išsiskyrė savo struktūros stabilumu bei įrodė, kad organinės medžiagos turinčios trimatę struktūrą pasižymi aromatingumo savybėmis, tokiomis kaip išsiplėtęs trimatis porfirinas, turintis molekulinis tiltus. Taip pat ištyrė aromatingumo pokytį trilypėje ir sužadintoje būsenoje. Šis tyrimas atvėrė naujas tyrimų sritis, bei leido nustatyti junginių, turinčių aromatinės molekules, selektyvios šviesos sintezės mechanizmą bei padidinti efektyvumą. [4] Būtent šiame darbe ir bus tiriami junginiai su molekuliniais tiltais ir aromatinėmis molekulėmis bei jų tinkamumas OLED struktūrai.

Šio darbo tikslas yra iširti naujų biciklinių junginių, su aromatinėmis šoninėmis grupėmis, elektrines ir fotoelektrines savybes bei šoninių grupių, prijungtų prie biciklo junginių, įtaką optiniam atsakui.

1. TEORINIS ĮVADAS

1.2 Organiniai šviesos diodai

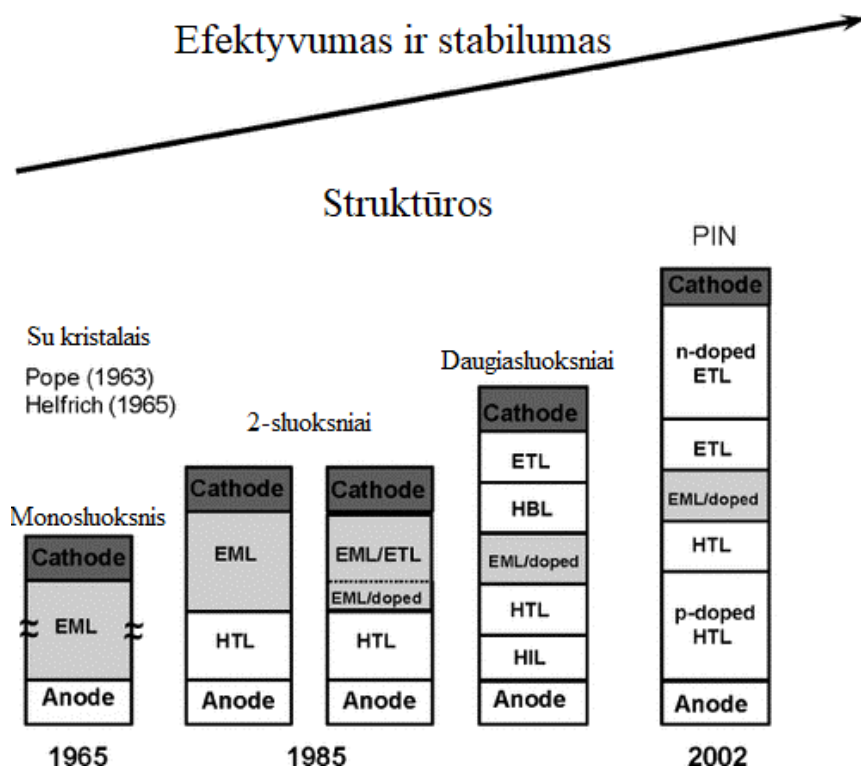
Organiniai šviesą emituojantys prietaisai (OLED) greitai išplito kaip viena pirmaujančių spalvotų ekranų bei ekologiško apšvietimo šaltinių technologija. Ši technologija pasižymėjo išskirtinėmis savybėmis: puikia spalvų kokybe, plačiu matymo kampų, lankstumu, gyvsidabrio neturinčia gamyba. [5] Pagrindinė ir pirminė OLED struktūra susidedo iš plono emisinio organinės medžiagos sluoksnio tarp dviejų elektrodų (1 pav.). Skaidrus anodas gaminamas iš indžio alavo oksido (*trump.* ITO), o šviesą atspindintis katodas iš metalo. Struktūroje esančio emisinio sluoksnio storis turi neviršyti 100 nm. Prie suformuotos struktūros prijungus įtampą laidžia kryptimi, į organinės medžiagos sluoksnį pradeda judėti krūvininkai: iš anodo skylės, iš katodo elektronai. Krūvininkai emisiniame sluoksnyje sudaro eksitoną, kuriam rekombinavus, išspinduliuojamas fotonas. [6]



1 pav. Pagrindinė OLED struktūra. [6]

Gaminant OLED struktūrą reikia atkreipti dėmesį į kiekvieną sistemoje esantį sluoksnį (1 pav.): padėklas – dažniausiai naudojamas stiklas, dėl jo skaidrumo bei lygaus paviršiaus. Padėklas turi būti atsparus temperatūrai, aplinkai ir cheminių medžiagų poveikiui. Ant padėklo garinamas anodas. Anodas – dažniausiai daromas iš indžio alavo oksido (ITO), o lanksčiuose dioduose iš laidžių skaidrių organinių medžiagų su ITO sluoksniu. Anodas turi pasižymėti šiomis savybėmis: skaidrumu, dideliu laidumu, dideliu elektronų išlaisvinimo darbu bei atsparumu temperatūrai ir aplinkai. Anodas dengiamas emisinės medžiagos sluoksniu (organinės medžiagos sluoksnis) ir galiausiai struktūra užbaigiama katodu. Katodo suformavimui naudojami metalai. Šiame tyrime naudojamas aliuminio elektrodas (Al). Katodas turi būti: didelio laidumo, atsparus aplinkai ir temperatūrai bei turėti mažą elektronų išlaisvinimo darbą.

Po įmonės „Kodak“ mokslininkų atradimo, vieno sluoksnio OLED struktūrą pakeitė daugiasluoksnės struktūros, kur įvairūs sluoksniai atlieka skirtingas funkcijas struktūroje. Atsirado skylių injekcinis sluoksnis – SIS (*angl. trump.* HIL), skyles blokuojantis sluoksnis – SBS (*angl. trump.* HBL), elektronų (EPS) ir skylių pernašos sluoksniai (SPS) (*angl. trump.* ETL ir HTL). OLED raida pavaizduota 2 pav. Suformavus daugiasluoksnę struktūrą buvo įrodyta, kad OLED elektroliuminescencinį efektyvumą gali padidinti nešiklio arba eksitono sulaikymas daugiasluoksniame įrenginyje.

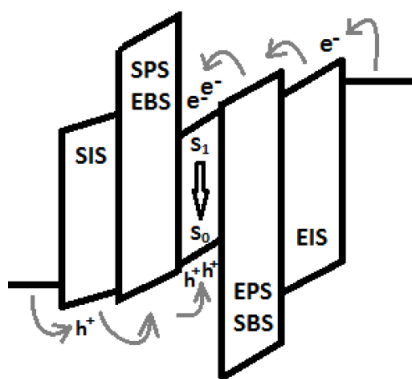


2 pav. OLED struktūros formavimo raida. [6]

Svarbiausios suformuotos OLED daugiasluoksnės struktūros savybės: organiniai puslaidininkiai pasižymi naujomis optoelektroninėmis savybėmis, atsparumu mechaniniam poveikiui, plonomis struktūromis, kurios išlaiko terminį stabilumą. [7]

1.2.1. OLED veikimo principas [8]

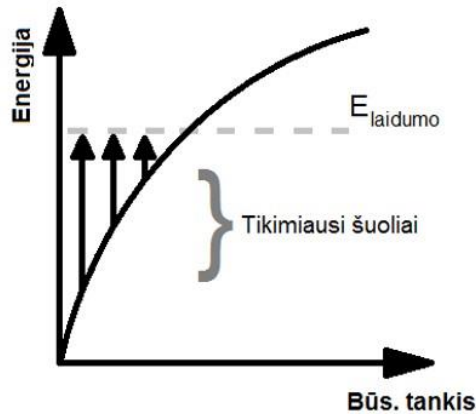
Prijungus išorinę įtampą – teigiamą polių prie anodo, o neigiamą prie katodo, puslaidininkių energijos juostos išsikreipia. Skylės yra injektuojamos iš skaidraus anodo į valentinius skylių pernašos organinio puslaidininkio lygmenis, o elektronai – iš metalinio katodo (šiuo atveju minėto aliuminio elektrodo) į kito elektronų pernašos organinio puslaidininkio laidumo lygmenis. Skylių ir elektronų injekcija vyksta per trikampį energijos barjerą (3 pav.). Injektuoti elektronai ir skylės dreifuoja veikiami išorinio ir vidinio lauko, kol pasiekia heterosandūrų sritis, kur lokalizuojami potencinėje duobėje, tai rekombinacijos sritis. Čia krūvininkai sudaro eksitonines būsenas. Eksitonai rekombinuoja išspinduliuodami šviesą. [1]



3 pav. OLED energijos lygmenų schema. Čia EIS ir SIS skylių ir elektronų injekcijos sluoksniai, SPS ir EBS skylių pernašos ir elektronų blokavimo sluoksniai bei EPS ir SBS elektronų pernašos ir skylių blokavimo sluoksniai. Rodyklėmis parodyta krūvininkų injekcija, virtimą eksitonais ir eksitonų spindulinę rekombinaciją. [1]

1.2. Krūvio pernaša organinėse medžiagose [8]

Organiniuose puslaidininkiuose, skirtingai nei įprastuose puslaidininkiuose, krūvininkų pernaša ir injekcija dažniausiai priklauso nuo krūvininkų šokavimo per lokalias būsenas. Organinių puslaidininkių laidumo (LUMO – *angl.* the lowest unoccupied molecular orbital) ir valentinėms (HOMO - *angl.* the highest occupied molecular orbital) [9] molekulinėms orbitalėms persiklojus būsenos tampa delokalizuotomis. Virš HOMO lygmens ir žemiau LUMO lygmens organinio puslaidininkio draudžiamų energijų tarpe yra lokalizuotos būsenos, kurių tankis priklauso nuo jų gylio, t.y. $N(E)$ (4 pav.). Krūvininkai iš lokalizuotų būsenų gali būti išlaisvinami į delokalizuotas, pavyzdžiui LUMO, būsenas, esančias virš E_{laid} .



4 pav. Tikimiausių šuolių schema netvarkiose medžiagose. [10]

Laidumo lygmuo yra vyraujantis ir aprašo lygmenų sistemą, kurioje krūvininkų tikimybė pabėgti į gretimą būseną yra didžiausia – laidumo būsenos. Visos kitos būsenos esančios žemiau E_{laid} , lygmens yra gaudyklių būsenos. [10]

Krūvininkų rekombinacijos sparta priklauso nuo elektronų ir skylių (n ir p) tankio:

$$R = b_r np \quad (1)$$

b_r – bimokulinės rekombinacijos koeficientas. P. Langevin parodė, kad rekombinacijos sparta priklauso nuo elektronų ir skylių judrių (μ_n ir μ_p):

$$b_r = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} (\mu_e + \mu_h) \quad (2)$$

Čia e – elektrono krūvis, $\varepsilon \varepsilon_0$ – dielektrinė medžiagos skvarba.

Prieš rekombinuodami krūvininkai susiriša į tarpinę eksitoninę būseną ir rekombinuoja. Eksitonų rekombinacija yra labai svarbi organinių šviestukų eketroliuminescencijoje. Gali susidaryti singuletiniai ir tripletiniai eksitonai. Tripletiniai eksitonai gyvuoja ilgai, ir dėl ilgos jų gyvavimo trukmės, jie gali būti gesinami priemaišomis, defektais ir kt. Todėl OLED technologijose labai svarbu žinoti, kokia dalis krūvininkų susiriš į singuletinius eksitonus, nes net jei visi injektuoti krūvininkai susiriš į eksitonus, tai tik 40 procentų jų spinduliniu būdu rekombinuos per singuletines būsenas. [10]

Organiniuose šviestukuose sužadintos molekulės energija kitai molekulei perduodama nespinduliniu būdu. Principinis energijos perdavimas yra esant donoringoms (D) ir akceptorinėms (A) molekulėms, šį principą nagrinėjo Fiorsteris ir Deksteris.



Eksitonas yra perduodamas į donoringą molekulę. Fiorsterio mechanizmas veikia didesniuose atstumuose (3 - 10 nm), negu Deksterio mechanizmas (0,6 – 2 nm). Fiorsterio proceso metu pernašos mechanizmai užrašomi taip:

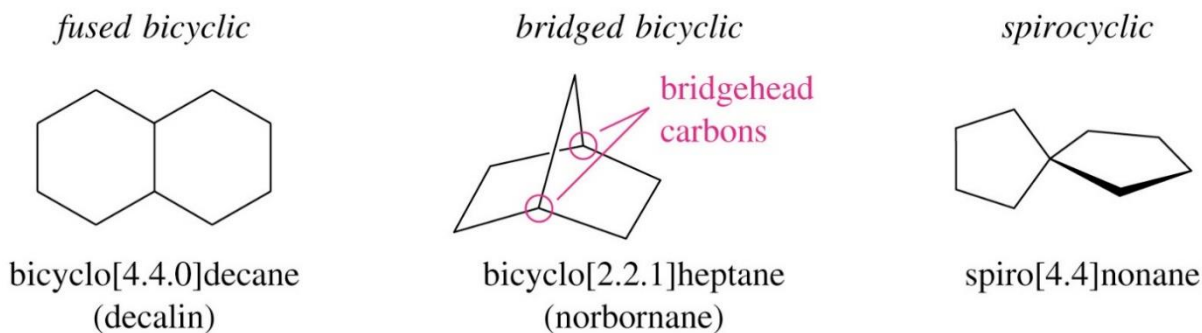


T_n ir T_m yra termai, atitinkamai, trukmė molekulei A vibracinėje būsenoje n ir sužadintai molekulei A^* vibracinėje būsenoje m . Indeksai prie molekulių A (1 ir 3) atitinka singuletines ir tripletines būsenas. Pagal šį mechanizmą, perkeltas eksitonas gali keisti savo sukinį taip, kad iš singuleto jis pereitų į tripletinę būseną. Pagal Deksterio mechanizmą akceptorinių ir donoringų molekulių sukiniai išsilaiko. Tai reiškia, kad molekulės, buvusios tripletinėje būsenoje, po reakcijos ir liks tripletinėje būsenoje. [11]

1.3. Bicikliniai junginiai

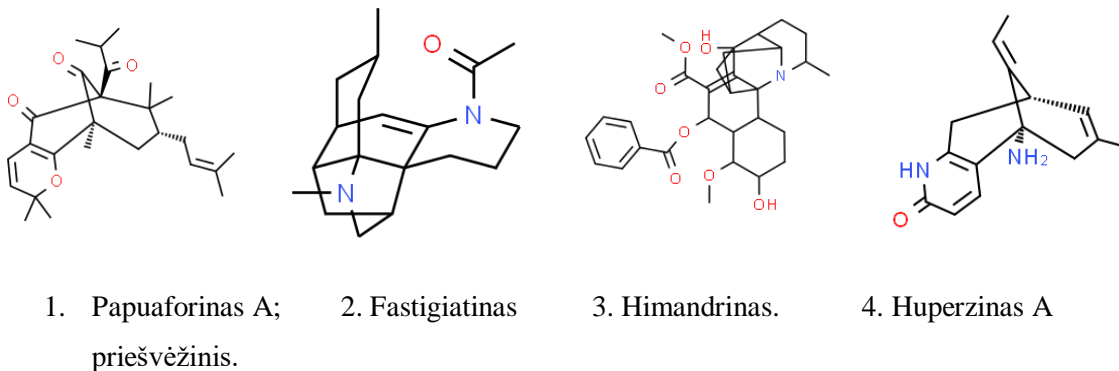
Biciklinis junginys (angl. - *bicyclic compound*) – junginys turintis du žiedus su dviem arba daugiau bendrų atomų. [12] Biciklinės molekulės yra plačiai paplitusios daugelyje biologiškai svarbių molekulių kaip α – tujenas ir kamparas. Biciklinis junginys gali būti karbociklinis (visi žiedo atomai – anglies atomai) ir heterocikliniai (žiedo atomai sudaryti iš mažiausiai dviejų skirtingų atomų). Be to abu žiedai gali būti alifatiniai arba aromatiniai.

Bicikliniam junginiui galimi trys žiedo susijungimo būdai: spirocikliniuose (*angl.* spirocyclic compounds) junginiuose du žiedai turi tik vieną atomą, spiro atomą, ketvirtinę anglį, lydytuose bicikliniuose junginiuose (*angl.* fused bicyclic compounds) du žiedai turi du gretimus atomus (t.y. žiedai turi vieną kovalentinę jungtį) ir tilteliniai bicikliniai junginiai (*angl.* bridged bicyclic compounds), kuriuose du žiedai turi tris ar daugiau atomų, atskirdami du tiltelio atomus tiltu, kuriame yra bent vienas atomas (5 pav.). [13]



5 pav. Biciklo žiedų sujungimo būdai. [13]

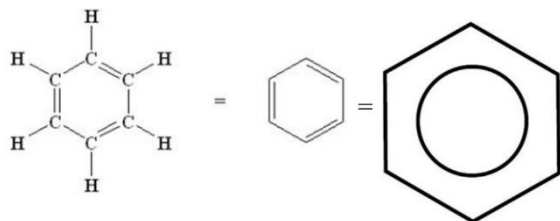
Junginiai turintys biciklinius fragmentus pasižymi įvairiu biologiniu aktyvumu: priešmikrobinu, antioksidantiniu, priešvėžiniu, antidepresantiniu ir kitu poveikiu. Didžioji dauguma junginių yra išskiriami iš augalų (6 pav.).



6 pav. Junginiai turintys biciklinius fragmentus, dažniausiai išskiriami iš augalų.

Taip pat biciklinės alifatinės struktūros gali būti panaudojamos įvairiems organinės chemijos tyrimams. Alicikliniai bicikliniai junginiai naudojami sprendžiant vaistų sintetinimo problemas ir nagrinėjant specifines elektrociklizacijos, Vitigo (G.Wittig) ar Michaelio (A. M. Michael) prisijungimo problemas. [14]

Kaip jau minėta bicikliniai junginiai gali būti įvairių rūšių. Šiame darbe tirtos medžiagos yra su aromatiniais žiedais, todėl šiek tiek aptarkime jų savybes. Aromatiniai junginiai dar kitaip vadinami arenai. Jų pagrindą dažniausiai sudaro benzeno (cheminė formulė - C₆H₆) žiedas - tai šešių anglies atomų žiedas su trimis dvigubaisiais ryšiais 7 pav. [15]



7 pav. Areno žiedo atvaizdavimo būdai. [15]

Aromatinės molekulės yra stabilios ir neskyla reaguodamos su kitomis medžiagomis. Aromatiniuose junginiuose yra kovalentiškai surišusių atomų, kurie sukuria stabilias žiedines atomų struktūras. Dažniausiai į šiuos žiedus jungiasi anglies atomai, tačiau gali būti įsiterpę ir kitų elementų atomų: azoto (N), deguonies (O) arba sieros (S). Šie junginiai vadinami aromatiniais, nes pirmieji buvo išskirti iš kvapiųjų medžiagų (graik. „aroma“ – kvapi žolė): eterinių aliejų, balzamų. [15]

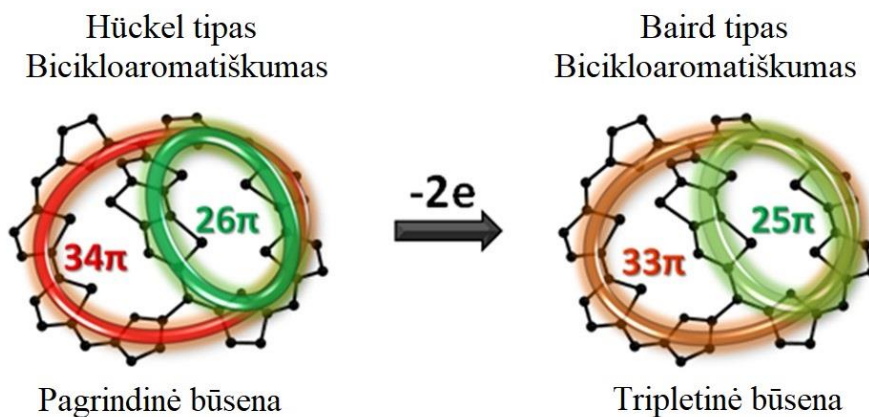
Aromatinė molekulė pasižymi šiomis savybėmis [16]:

1. Aromatinė molekulė turi būti ciklinė;
2. Aromatinė molekulė turi būti plokščia;
3. Aromatinėje molekulėje s orbitalė ir dvi p orbitalės kiekviename atome turi susijungti per sp^2 hibridizaciją. Šios orbitalės tarp dviejų aromatinio žiedo atomų suformuoja kovalentinius σ ryšius. Ir taip pat turi sudaryti delokalizuotą π molekulinės orbitalės sistemą.
4. π elektronų skaičius delokalizuotoje π sistemoje turi būti lygus $4n + 2$ (n – sveikas skaičius).

Aromatiniai junginiai yra labai reikšmingi visų gyvų organizmų biochemijoje. Keturi aromatinės aminorūgštys: histidinas, fenilalaninas, triptofanas bei tirozinas yra vieni iš 20 pagrindinių baltymų sudėtinųjų dalių. Aromatiniai junginiai yra svarbūs ir pramonėje. Pagrindiniai aromatiniai angliavandeniai – benzenas, toluenas išgaunami iš sudėtingų mišinių, gautų perdirbant aliejų arba distiliuojant akmens anglių degutą ir naudojami gaminti daug svarbių cheminių medžiagų ir polimerų. [16]

Bicikloaromatiškumas iš esmės sunkiai suvokiama sąvoka, kurią nagrinėjo Goldstein ir Hoffmann. Tai sistema kurioje dvi (ar daugiau) aromatinių grandinių yra toje pačioje neplaninėje molekulinėje struktūroje ir turi tuos pačius π elektronus. Šie tyrimai paskatino nagrinėti aromatingumo ir konjūgacijos poveikį neplaninėje sistemoje. [4] Vėliau Korėjos mokslininkai nagrinėjo porfiriną, kuris turi trijų matmenų struktūrą su aromatiniais tiltais, kuri vienoje organinės molekulės išoriniame magnetiniame lauke gali turėti dvi nepriklausomas aromatinės kilpas. Jeigu iš biciklinės aromatinės molekulės pašalinami du tolimiausi elektronai, tuomet susidaro stabilus biradikalas (8 pav.).

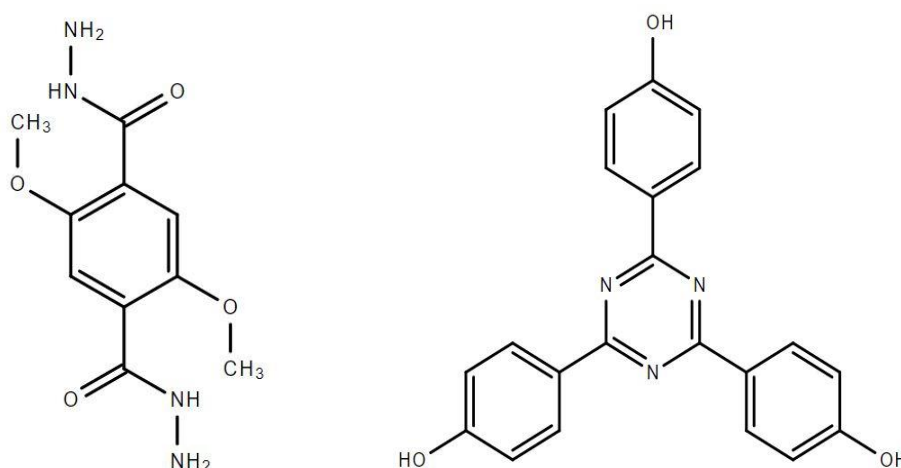
Taigi patvirtinta, kad molekulės turinčios cheminį ryšį, $4n$ π -elektronus, ir iš jų pašalinus 2 elektronus, turi aromatingumą ir išlieka stabilios struktūriškai ir energetiškai. Baird'o tipo aromatingumo buvimas trimatėje būsenoje buvo įrodytas lazerio spektroskopijos. [4]



8 pav. Baird'o tipo aromatingumas. [4]

1.3.1. Hidrazonų pritaikymo galimybės

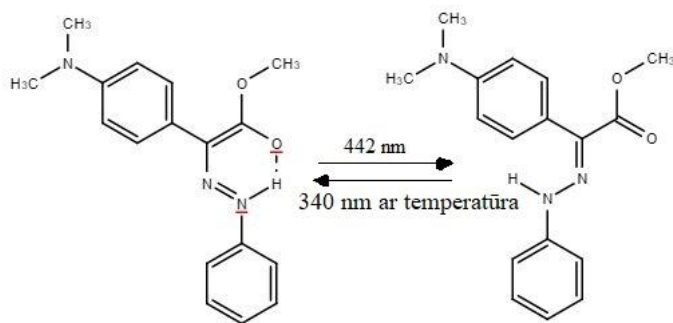
Triazono pagrindu susintetintos molekulės pasižymi elektronų mobilumu, todėl pradėtos plačiai naudoti chemijoje bei optoelektronikoje. Sukurtas naujas kristalinis hidrazonas pagrįstas TFPT – COF, kuris yra sudarytas iš DETH ir TFRT jungčių (9 pav.). COF (kovalentinis organinis karkasas) yra pirmasis, kuris rodo fotokatalizę (vandenilio išsiskyrimas apšviečiant matoma šviesa). Atlikus eksperimentą pastebėta, kad apšvietus matoma šviesa, Pt – protonų redukcijos katalizatorius, nuolat gamina vandenilį iš vandens be molekulės skilimo požymių. [17]



2,5 – diethoxy – terephthalohydrazide (DETH); 1, 3, 5 – tris – (4 – formyl – phenyl)triazine (TFPT)

9 pav. Hidrazono TFPT – COF pagrindą sudarančios grandys: kairėje DETH, dešinėje TFPT. [17]

Mokslininkams taip pat pavyko sukurti fotochrominį hidrazoną (10 pav.), kuriam būdingas konfigūracinis perjungimas bei fluorescencija, panaudojant vienfotonę ar dvifotonę sugertį ne tik tirpale (organiniai ir vandeniniai tirpalai), bet ir kietoje būsenoje. Pagal gautus rezultatus įrodyta, kad toks junginys išlieka stabilus labai ilgą laiką: laikant tamsoje, kambario temperatūroje. [18]



10 pav. Šviesos sukelta izomerizacija. [18]

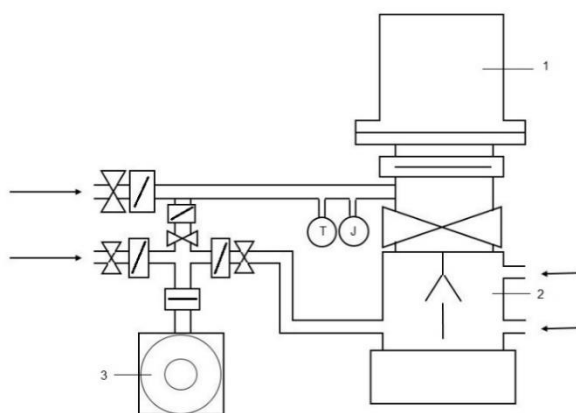
Šiame darbe bus nagrinėjami bicikliniai junginiai su aromatinėmis grupėmis ir hidrazono junginiais. Darbo tikslu paminėta, kad bus tiriamos junginių elektrinės bei fotoelektrinės savybės, taigi tikimasi, kad gauti junginiai, dėl juose esančių aromatinių šoninių grupių, bus stabilūs ir junginių būseną nepasikeis jas veikiant temperatūra ar tirpikliais. Taip pat, dėl hidrazono molekulės savybių, tikimasi, kad šie junginiai bus tinkami OLED struktūros formavimui.




2. BANDINIŲ PARUOŠIMAS

Norėdami tirti gautas medžiagas, turime paruošti bandinius. Bandinio sandara pavaizduota 1 pav. Taigi, pradžioje pasiruošiamas padėklas: stiklas su ITO (esančio vienoje stiklo pusėje) nuvalomas. Pirmiausia padėklo abi puses nuvalome mechaniškai vata suvilgyta acetonu. Po to padėklai valomi tokiais tirpikliais: distiliuotu vandeniu, acetonu ir izopropanoliu. Sudedame stikliukus į specialų laikiklį, užpilame tirpikliu ir įdedame 10 min į ultragarsinę vonelę. Išimtus stikliukus nupučiame azoto srautu ir dedame į kitą tirpiklį. Galiausiai norėdami pašalinti likusias priemaišas, padėklus valome deguonies plazma.

2.1. Terminis garinimas

Ruošiant bandinių sluoksnius reikia pasirinkti tinkamą jų formavimo technologiją. Reikia atsižvelgti į tai, kad sluoksnis turi būti su kiek įmanoma mažiau priemaišų, tiriamų medžiagų molekulinė struktūra, ir jau esami paruošti sluoksniai turėtų nepakisti. Būtent dėl šių faktorių pasirinktas terminio garinimo vakuume metodas. [19] Vakuuminio įrenginio schema pavaizduota 11 pav.



11 pav. Terminio garinimo aparatūros schema. 1 – vakuuminė kamera, 2 – rotacinis siurblys, 3 - difūzinis  - sklendės,  siurblys,  - elektromagnetiniai vožtuvai.

Formuojant sluoksnius terminio garinimo būdu ypač svarbi švari vakuuminė kamera, tam, kad medžiaga ant padėklo užgaruotų be šalutinių priemaišų, todėl gaubtą ir joje esančias detales išvalome acetonu. Medžiagą į švarų tiglį įdedame specialiu šaukšteliu, tada tiglis įstatomas į iš vielos susuktą kaitinimo elementą. Ant specialaus padėklo uždedami, paruošti medžiagų garinimui, padėklai. Sudėjus visus reikalingus elementus į vakuuminę kamerą, įjungiamo pirminį vakuumą. Terminio garinimo aparatūros veikimo principas: pirmiausia iš vakuuminės kameros (1) rotaciniu siurbliu (3) išsiurbiamas oras.

Kai oras ištraukiamas iš po gaubto, sklendės perjungiamos taip, kad rotacinis siurblys trauktų orą iš difuzinio siurblio (2), atidaroma sklendė, kuri valdo oro siurbimą iš visos sistemos.

Difūziniame siurblyje yra alyvos, taigi jį įjungus alyva kaista, todėl yra reikalingas aušinimas vandeniu. Praėjus kelioms valandoms jonizacinės lempos pagalba patikriname vakuumą, kai jis siekia bent 10^{-5} torr galime jungti volframo vielos kaitinimą. Volframo siūlelis įkaista iki nustatytos temperatūros maždaug po 10 min. Įjungus kaitinimą pradedamas stebėti garavimo procesas, stebimos plokštelės, esančios kameroje, stikliukas. Visi duomenys žymimi, fiksuojama temperatūra, kurioje medžiaga pradėjo garuoti, laikas per kurį medžiaga išgaravo iš tiglio. Pagal gautus duomenis apskaičiuojamas medžiagos garavimo greitis. Vėliau kartojant medžiagų garinimą, sluoksnio storį kontroliuojame sklende.

Bandinio katodui šiame darbe naudojamas aliuminis. Aliuminio garinimui naudojama terminio garinimo vakuume aparatūra, kurioje kaitinimo elementas yra susuktas volframo kaitinimo siūlelis, į kurį įdedamas gabalėlis aliuminio. Padėklai dedami ant kaukių, skirtų aliuminio elektrodams formuoti.

Tokios struktūros bandiniai: stiklas – ITO – organinės medžiagos sluoksnis – Al, yra paruošti tolimesniems matavimams.

2.2. Tirpalų paruošimas sluoksniams lieti

Tiriant organinių medžiagų elektrines bei fotoelektrines savybes, įdomu sužinoti ar skiriasi šios savybės pakeitus medžiagų agregatinę būseną. Taigi tirpinsime turimas kietos būsenos medžiagas.

Pirmiausia apskaičiuojame kiekvienos medžiagos kiekį, kurį reikės ištirpinti 2 ml tirpiklyje, kad gautume 10^{-2} mg/ml koncentracijos tirpalą. Pasiruošiamo švarius buteliukus, į juos specialiu šaukšteliu įdedame medžiagą ir pasveriamo, pridedame arba nuimame tiek medžiagos iš buteliuko, kad gauta masė atitiktų apskaičiuotą. Pagal gautus svarstyklių duomenis apskaičiuojame reikiamą tirpiklio kiekį ir kalibruotos pipetės pagalba pripildome buteliukus su medžiagomis. Jei medžiagos nepilnai ar visai nesureagavo su tirpikliu, sandariai užsuktus buteliukus dedama į indelį su distiliuotu vandeniu ir įdedame į ultragarsinę vonelę pakaitiname 10-30 min.

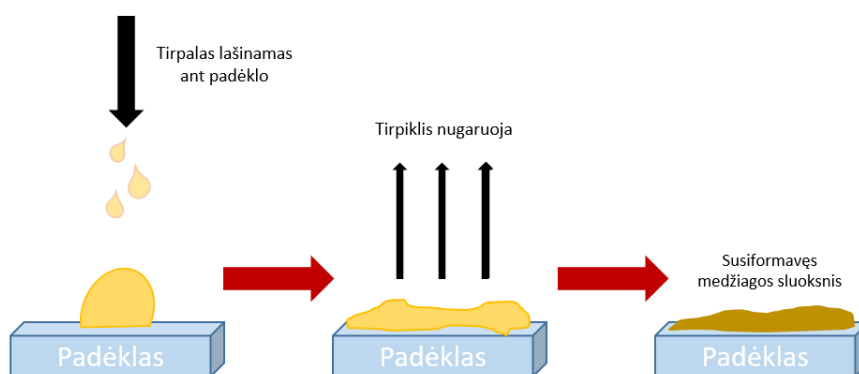
2.2.1 Liejimas iš tirpalo (Drop-casting) [8]

Nors terminio garinimo vakuume sluoksnio sudarymo metodas leidžia absoliučią storio kontrolę, yra patikimas, o išlaikant garinimo parametrus leidžia tiksliai atkartoti sluoksnio savybes, kartais sluoksniui gaminti naudojamas liejimo iš tirpalo metodas (drop-casting) (12 pav.). Šis metodas naudojamas tuo atveju, kai norima gauti storą medžiagos sluoksnį, tačiau tokia technologija negarantuoja tolygaus paviršiaus padengimo, o sluoksnyje gali likti tirpiklio. [20]

Liejant daugiasluoksnes OLED struktūras iš tirpalo svarbus tinkamas tirpiklio ir jau suformuotų sluoksnių suderinamumas. Parinkus netinkamą tirpiklį prieš tai užlietas sluoksnis gali būti suardytas (tirpiklis turėtų visiškai netirpinti jau užlietos medžiagos, o taip parinkti molekules gana sudėtinga).

Prieš liedami sluoksnį pirmiausia turime pasiruošti tirpalą (tirpalo paruošimas aprašytas 14 psl.). Svarbios paruošto tirpalo savybės bei liejimo aplinka:

- Tirpalo koncentracija (priklauso nuo medžiagos);
- Tirpalo klampa;
- Tirpiklio garavimas;
- Paviršių drėkinimo ypatumai;
- Dulkių koncentracija ore;
- Oro srautai liejimo kameroje (daro įtaką tirpiklio garavimui);
- Temperatūra;
- Medžiaga tirpiklyje turi būti visiškai ištirpusi.



12 pav. Sluoksnio formavimas liejant iš tirpalo.

3. Tyrimo metodai

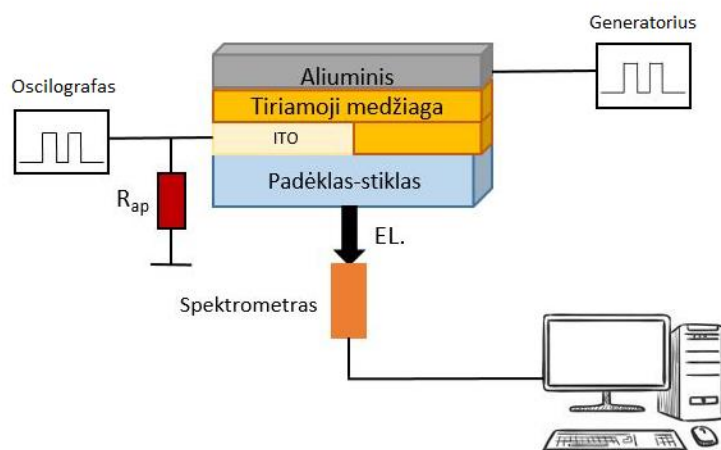
3.1. Elektriniai matavimai [8]

Šiame darbe atlikti elektriniai ir fotoelektriniai tyrimai: šviesos sugerties, fotoluminescencijos ir elektroluminescencijos (EL) matavimai bei voltamperinės charakteristikos (VACH) ir sluoksnių storio matavimai. Sluoksnių storio matavimui naudojamas CELIV (*angl.* The Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) metodas. [21]

3.1.1. Voltamperinių charakteristikų ir elektroluminescencijos tyrimas [8]

Matuojant voltamperinę charakteristiką bandinį jungiame į matavimo grandyną laidžiąja kryptimi (bandinys įdedamas į laikiklį, prie aliuminio elektrodo prijungiamas oscilografas, o prie bandinio ITO sluoksnio prijungiamas generatorius, principinė matavimo schema pavaizduota 13 pav.). Stačiakampis įtampos impulsas iš generatoriaus paduodamas į bandinį laidžiąja kryptimi - taip injektuojami krūvininkai. Palaipsniui didinant įtampą, injektuojamų krūvininkų daugėja, dėl to didėja tikimybė jiems rekombinuoti spinduliniu būdu.

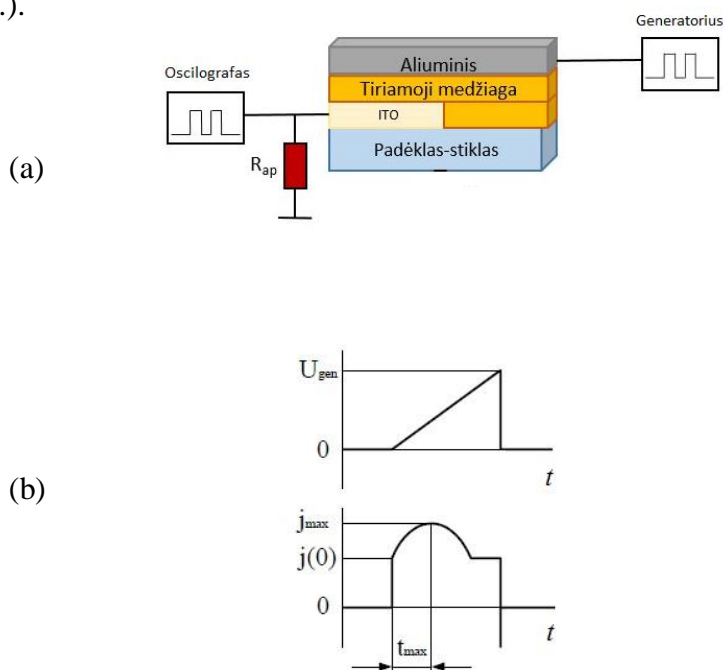
Siekiant stebėti efektyvią EL reikia didelio injektuotų krūvininkų kiekio. Krūvininkams rekombinuojant šuolio iš LUMO į HOMO metu, energija išspinduliuojama fotonų pavidalu. Išspinduliuotą šviesą registruojame AvaSpec 2048 spektrometru. [22] Gautus duomenis apdorojame kompiuteriu, taip pat užsirašome oscilografo ekrane užfiksuotą bandinio įtampą. Nubraižome srovės priklausomybę nuo generatoriaus įtampos (VACH).



13 pav. Voltamperinės charakteristikos ir elektroluminescencijos principinė matavimo schema.

3.1.2. CELIV metodas [8]

Elektrinių matavimų tyrimams bei bandinių storiui išmatuoti taikytas krūvio pernašos (krūvio ištrūkios tiesiškai kylančia įtampa) – CELIV metodas. Šio metodo matavimo schema pavaizduota (14 pav.).



14 pav. (a) CELIV metodo principinė matavimo schema. (b) CELIV metodo įtampos impulso ir srovės laikinė diagrama. [20]

CELIV metodas remiasi krūvininkų ištraukimu iš bandinio su užtvariniu kontaktu ir stebimos srovės kinetikos analize. Pradžioje stebimas srovės šuoliukas, o po to ši srovė didėja, nes didėjant įtampai ištraukiama vis daugiau krūvininkų. Vėliau, mažėjant likusių bandinyje judančių laisvų krūvininkų skaičiui ir elektriniam laukui persiskirstant bandinyje, srovė mažėja. Srovės maksimumo padėtis (t_{max}) priklauso nuo krūvininkų judrio (μ), o pradinis srovės kinetikos polinkio kampas – nuo bandinio tūrio laidumo (σ). Taigi, šis metodas suteikia galimybę nepriklausomai matuoti tiek judrį, tiek laidumą, o, suintegravus laidumo srovę, gauti ištraukto krūvio kiekį (ir krūvininkų tankį (n)) [20]. Taip pat CELIV metodas gali būti panaudotas bandinio storiui matuoti. Prie bandinio elektrodų prijungus trikampį įtampos impulsą (14 pav.), išmatavus pradinės (laiko momentu $t = 0$) srovės šuolio amplitudę bei žinant sluoksnio dielektrinę skvarbą galima apskaičiuoti bandinio storį. Tarp elektrodų esantis organinis sluoksnis turi savo talpą bei varžą. Nuosekliai bandiniui prijungiama apkrovos varža R_{ap} , ant kurios matuojamas pratekančios srovės įtampos kritimas (U). Pasinaudoję formule (6) galime apskaičiuoti bandinyje sukauptą krūvį:

$$Q = C_b \times U \quad (6)$$

C_b – pastovi bandinio talpa. Srovės stiprį rasime pasinaudoję Omo dėsnio, įsistatysime (6) formulę į:

$$I = \frac{U_0}{R_{ap}} = \frac{dQ}{dt} = \frac{dC_b \times U}{dt} + \frac{C_b dU}{dt} = C_b \frac{dU}{dt} + U \frac{dC_b}{dt} = C_b A \quad (7)$$

A – įtampos kitimo greitis. U – įtampa ant bandinio elektrodų. Kadangi bandinio geometrinė talpa nekinta, tai galime išbraukti antrąją narį.

Sulyginę srovės stiprio Omo dėsnio išraišką su (7) formule, galime išreikšti talpą per bandinio storį:

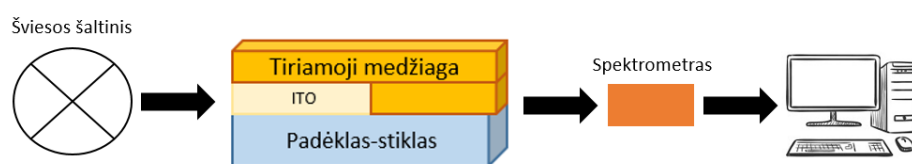
$$C_b = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \quad (8)$$

Iš (7 ir 8) gauname bandinio storio formulę:

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0 S A R_{ap}}{U_0} \quad (9)$$

Žinodami bandinio dielektrinę skvarbą ϵ , pasinaudoję CELIV metodu ir (9) formule galime apskaičiuoti bandinio storį.

3.2. Liuminescencijos, sugerties ir jonizacinio potencialo matavimai [8]

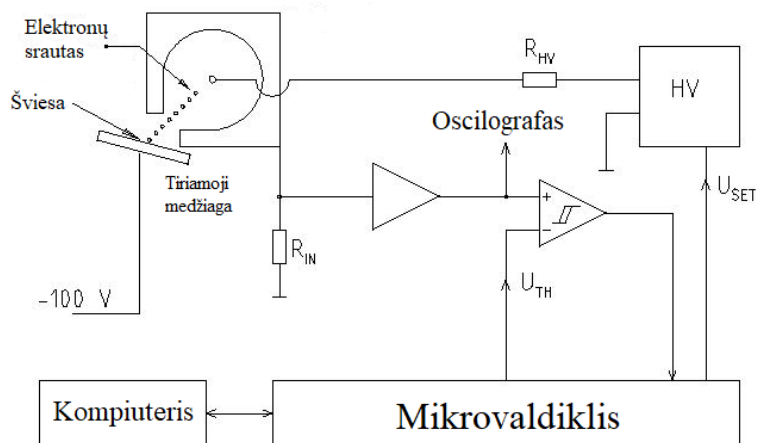


15 pav. Bandinio fotoliuminescencijos ir sugerties matavimo principinė schema.

Atlikus jau aprašytus bandinio storio ir voltamperinės charakteristikos matavimus, tiriame bandinio liuminescencines savybes. Medžiagos fotožadinimui naudojamas LED ($\lambda = 405$ nm toks bangos ilgis pasirinktas, nes tiriamų medžiagų optinis energijos tarpas yra mažesnis nei 3 eV) šviesos šaltinis, o bandinio atsakas registruojamas AvaSpec 2048 spektrometru. Apšvietus bandinį UV spinduliuote jo užregistruotas atsakas perduodamas į kompiuterį, kur toliau yra analizuojamas AvaSoft programa.

Matuojant medžiagos sugertį (15 pav.) duomenims apdoroti naudojame AvaSoft kompiuterinę programą ir tą patį spektrometrą AvaSpec 2048. Pradžioje bandinys kalibruojamas tamsoje, kad išvengtume triukšmų. Po to įjungiamą baltos šviesos lempa ir ekrane registruojamas rezultatas. Gautus rezultatus konvertuojame ir pasinaudodami Tauc'o atvaizdavimo metodu išanalizuojame duomenis. Iš gautų duomenų nustatome optinį draustinį tarpą E_g .

Norėdami sužinoti HOMO energinį lygmenį taikome, fotoelektronų emisijos ore metodą (16 pav.). Šis matavimas leidžia sužinoti, kokios reikia energijos, kad elektronas būtų išlaisvintas iš tiriamos medžiagos molekulės. Tam naudojamas stendas, kuris susideda iš monochromatoriaus su deuterio šviesos šaltiniu ir matavimo kameros, kurioje patalpinamas tiriamasis bandinys ir elektronų skaitiklis. Bandinys apšviečiamas monochromatine šviesa, iš jo emituojami elektronai, jie patenka į celę ir sukelia dujų molekulių jonizaciją, kur įvyksta trumpi išlydžiai ir per celę teka srovės impulsai. Impulsai registruojami specialiu valdikliu, sujungtu su kompiuteriu. Keičiant bangos ilgį, nustatomas visas fotoelektronų emisijos spektras. Fotoelektronų srautas yra proporcingas fiksuojamam impulsų skaičiui, tad norint surasti jonizacijos potencialą, grafike atvaizduojama užregistruotų kvadratinės šaknies iš impulsų skaičiaus priklausomybė nuo šviesos bangos ilgio. Tiesinė grafiko dalis aproksimuojama tiese iki susikirtimo su x ašimi, ir susikirtimo taške nustatoma jonizacijos potencialas (HOMO lygmuo). [23]

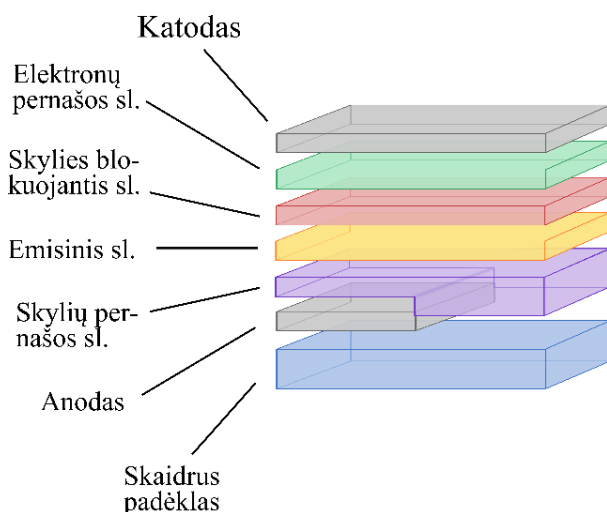


16 pav. Principinė jonizacinio potencialo matavimo schema. [24]

Bandinių, skirtų jonizaciniam potencialui matuoti, gamyba: reikalingas medžiagos kiekis ištirpinamas organiniame tirpiklyje (šiuo atveju tirpinome chloroforme), tirpalas lašinamas ant polietilenteraftalato (PET), dengto aliuminiu, juostelės. Paruošta juostelė dedama į krosnelę ir apie minutę pakaitinama 60°C temperatūroje. Taip pat jonizacinio potencialo matavimui galima paruošti bandinį užgarinant medžiagas ant fluoru legiruoto alavo oksido (FTO).

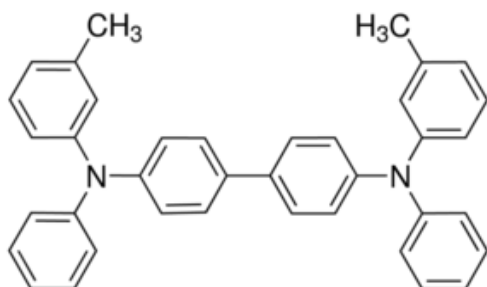
4. OLED struktūros elementai

Šiame darbe suformuota OLED struktūra (17 pav.), sudaryta iš dviejų elektrodų bei keturių funkcinių organinių sluoksnių. Visi sluoksniai ant stiklinio padėklo suformuoti terminio garinimo būdu.



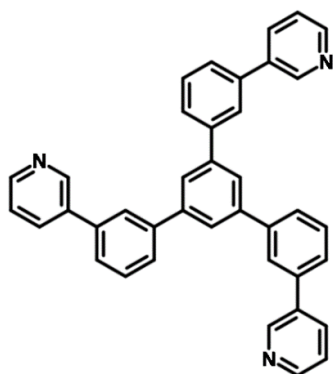
17 pav. a) OLED struktūra.

Šioje struktūroje indžio alavo oksidas (ITO) naudojamas kaip anodas, ant šio sluoksnio užgarinama skylių pernašos medžiaga (SPS) - N,N'-difetil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diaminas (TPD). TPD molekulinė struktūra vaizduojama 18 pav. Organinė medžiaga TPD pasižymi geromis skylių pernašos savybėmis, tačiau ji turi ir trūkumų - laikui bėgant kristalizuojasi ir jos savybės blogėja. [25] TPD sluoksnio HOMO (5,37 eV) lygmens energija užtikrina gerą skylių pralaidumą į kitus sluoksnius, o LUMO (2,29 eV) lygmuo veikia kaip barjeras elektronams. TPD sluoksnio storis 35 nm.



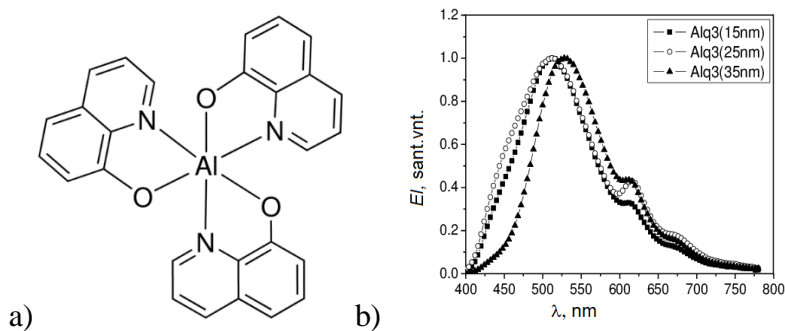
18 pav. TPD molekulinė struktūra. [25]

Ant TPD sluoksnio garinamas emisinis tiriamųjų medžiagų sluoksnis. Ant emisinio sluoksnio užgarintas skyles blokuojantis sluoksnis (SBS) šiame darbe naudojamas: 1,3,5-tris(m-pyrid-3-yl-phenyl) benzenas (TmPyPB), ir jo molekulinė struktūra vaizduojama 19 pav. Šios medžiagos HOMO energija lygi 6,7 eV, o LUMO energija atitinka 2,7 eV. TmPyPB buvo sukurtas skylių blokavimui ir eksitonų izoliavimui emisiniame sluoksnyje [26]. Sluoksnio storis 20 nm.



19 pav. TmPyPB molekulinė struktūra. [26]

Labai svarbus OLED struktūros sluoksnis – elektronų pernašos sluoksnis (EPS), šioje struktūroje tai aluminio trichinolinatas (Alq_3), kurio storis 15 nm. Šio junginio formulė pavaizduota 20 pav. a) dalyje, o b) dalyje pavaizduota Alq_3 elektroluminescencija, kuri vyksta žaliabangėje srityje. Šios medžiagos HOMO energija lygi 5,8 eV, o LUMO energija atitinka 3,2 eV.



20 pav. a) Alq_3 molekulinė struktūra [27], b) Alq_3 EL spektras [28].

OLED struktūrą užbaigia itin plonas (1 nm) ličio fluorida sluoksnis (LiF), kuris pagerina katodo adheziją prie skylių pernašos sluoksnio [27]. O katodui šiame bandinyje naudojamas aliuminis (Al), kurio sluoksnio storis 100 nm.

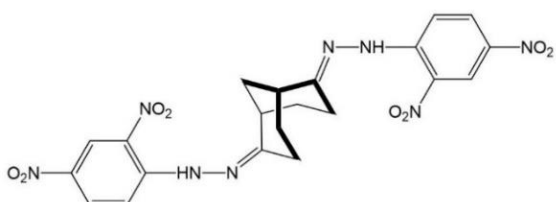
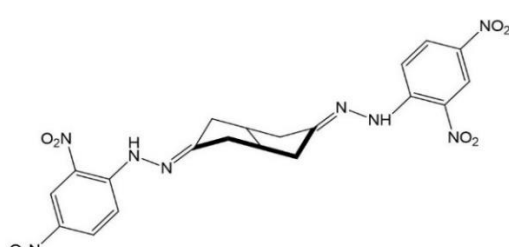
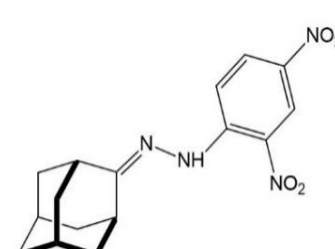
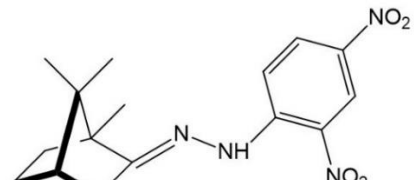
Šiame darbe OLED dariniams naudojamų emisinių medžiagų aktualumas bei teorija aprašyta 8 – 12 puslapyje. Gautų naujų junginių elektriniai ir fotoelektriniai matavimai aprašyti 5 skyriuje.

5. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.

5.1. Junginiai tirpinami dichloretano ir tetrachidrofurano tirpikliuose bei atlikti šių junginių optiniai matavimai.

Šiame darbe tirti naujai susintetinti 9 bicikliniai aromatiniai junginiai. Jie buvo suskirstyti į tris grupes pagal jų tirpumus skirtinguose tirpikliuose. Pirmoji junginių grupė: pirma ir antra medžiagos, kurios pasižymėjo geriausiu tirpumu dichloretane (DCE), o antroje grupėje: trečia ir ketvirta medžiagos - tetrachidrofurane (THF), šių junginių, cheminiai pavadinimai, cheminės struktūros bei molinės masės parodytos 1 lentelėje. Trečia naujai susintetintų junginių grupė, pasižymėjo tirpumu chloroforme (CHF), šių junginių analizė aptarta antroje šio skyrelio dalyje (5.2).

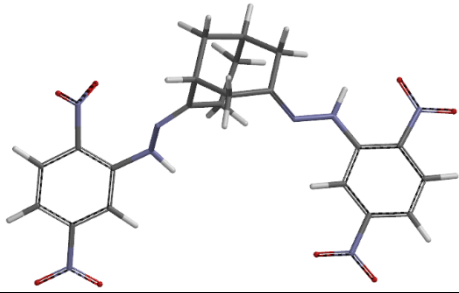
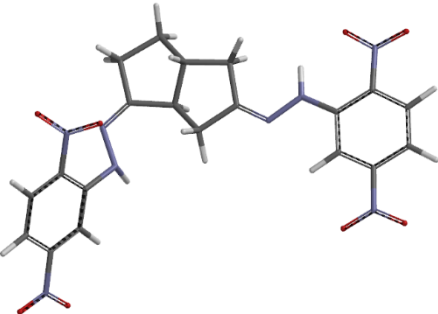
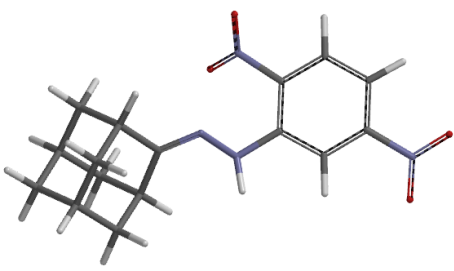
1 lentelė. Naujai susintetinti bicikliniai aromatiniai junginiai.

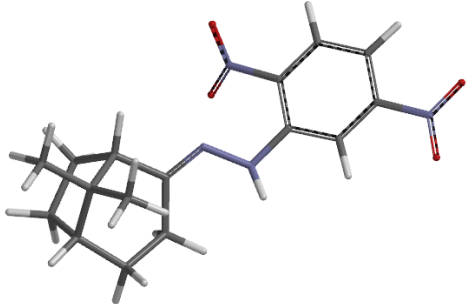
Nr.	Cheminė formulė ir pavadinimas	Struktūra	Molinė masė
1.	$C_{21}H_{20}N_8O_8$ Biciklo [3.3.1.] nonan -2,6-dionobis (2,4-dinitrofenilhidrazonas)		512,43 g/mol
2.	$C_{20}H_{18}N_8O_8$ Biciklo [3.3.0.]oktan -3,7-dionobis (2,4-dinitrofenilhidrazonas)		498,41 g/mol
3.	$C_{15}H_{18}N_4O_4$ Adamantanono 2,4 – dinitrofenilhidrazonas		318,33 g/mol
4.	$C_{16}H_{20}N_4O_4$ 1,7,7,-Trimetilbiciklo [2.2.1.]heptan-2-ono- 2,4-dinitrofenilhidrazonas		332,35 g/mol

Iš 1 lentelės pagal, chemines struktūras, galima išskirti geometriškai simetrinių medžiagų grupę (pirma ir antra medžiagos), prie kurių iš abiejų biciklo pagrindo pusių prijungtos šoninės grupės. Molekulių geometrinė simetrija lemia HOMO ir LUMO molekulinė orbitalių išsigimimo laipsnį. [29] Taip pat pastebėta, kad pirmos grupės medžiagos (Nr. 1 – 4) turi tą pačią 2,4 – dinitrofenilhidrazono šoninę grupę.

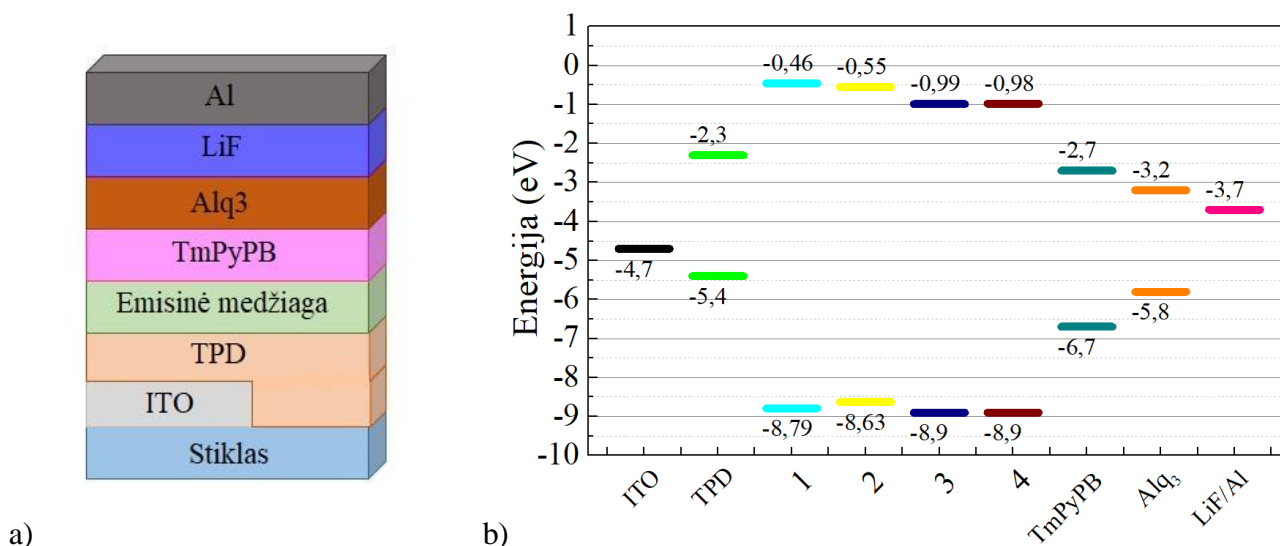
Erdvinės struktūros, formulės ir vienos molekulės energijų lygmenys atlikti su SPARTAN'14 programa ir parodyti 2 lentelėje. Medžiagų tirpumas aprašytas 3 lentelėje. Tolesnio tyrimo metu išanalizuoti fotoelektriniai bei elektriniai šių junginių eksperimentinių tyrimų rezultatai.

2 lentelė. Medžiagų erdvinės struktūros bei teorinės HOMO ir LUMO energijų vertės vienai molekulei.

Nr.	Formulė	Erdvinė struktūra	Teorinės HOMO ir LUMO vertės vienai molekulei bei optinio tarpo vertė
1.	$C_{21}H_{20}N_8O_8$		HOMO -8,79 eV LUMO -0,46 eV $E_g = 8,33$ eV
2.	$C_{20}H_{18}N_8O_8$		HOMO -8,63 eV LUMO -0,55 eV $E_g = 8,08$ eV
3.	$C_{15}H_{18}N_4O_4$		HOMO -8,9 eV LUMO -0,99 eV $E_g = 7,91$ eV

4.	$C_{16}H_{20}N_4O_4$		HOMO -8,9 eV LUMO -0,98 eV $E_g = 7,92$ eV
----	----------------------	--	--

Iš erdvinių struktūrų matyti (2 lentelė), kad prie biciklo prijungti aromatiniai žiedai yra plokšti ir skiriasi tik jų polinkio kampas. Taip pat galima daryti prielaidą, kad biciklo susijungimas su aromatinium žiedu gali būti gana silpnas ir kaitinant ar sąveikaujant su tirpikliu gali nutrūkti. [30]. O biciklo susisukimas bei tilteliai gali daryti įtaką molekulės stabilumui. Apskaičiuotos vienos molekulės HOMO ir LUMO vertės rodo, kad jų optinis energijos tarpas yra ~ 8 eV, o tai reikštų, kad šios molekulės turėtų fluorescuoti 155 nm (ultravioletinė spinduliuotė) srityje. Panaudojus gautus teorinius rezultatus ir pavaizdavus juos kartu, su jau žinomomis OLED sluoksnių HOMO ir LUMO (20 – 21 psl.) vertėmis (21 pav.), nesunku pastebėti, kad šios medžiagos nėra tinkamos šiame darbe naudojamai OLED struktūrai, dėl ypač didelių barjerų elektronams ir skylėms pereiti per struktūrą.



21 pav. a) OLED struktūra, b) OLED energetinė diagrama su teorinėmis emisinių medžiagų HOMO ir LUMO vertėmis.

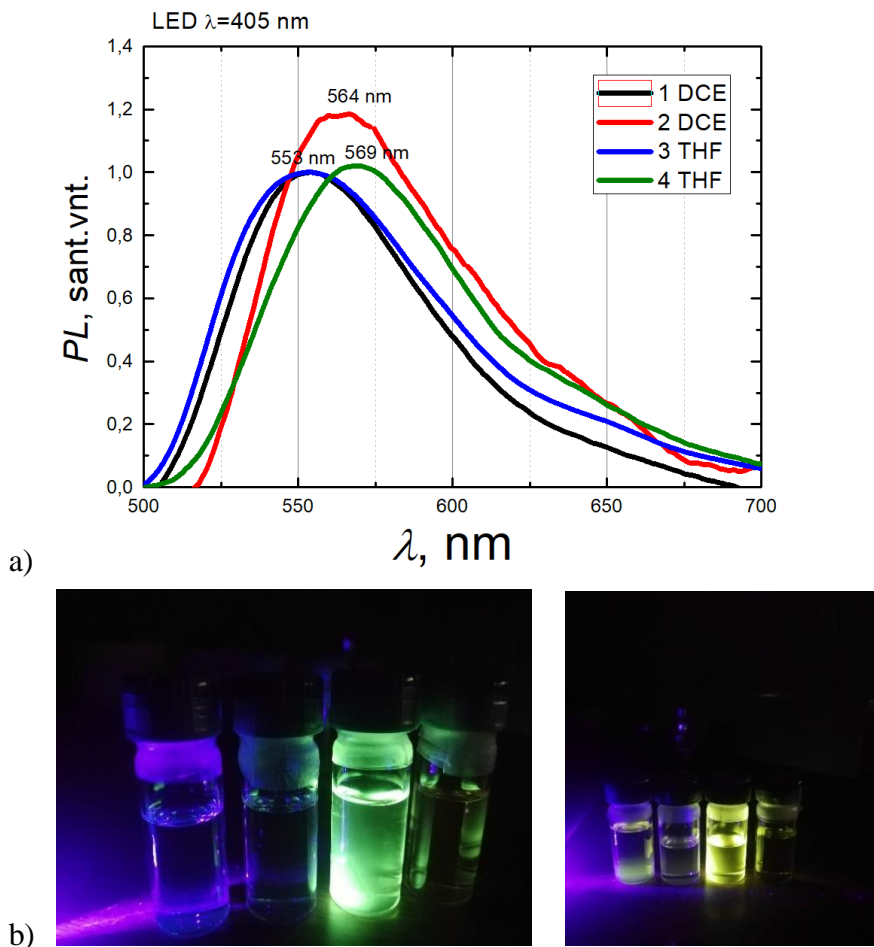
Sluoksniui formuojantis, tos pačios medžiagos molekulės gali atsitiktinai susipakuoti, t. y. gauname skirtingai ir atsitiktinai erdvėje išsidėsčiusių molekulių erdvinės struktūras. Iš daugelio molekulių sudaryto sluoksnio, HOMO ir LUMO energijų vertės gali skirtis nuo pavienės molekulės energijos lygmenų, dėl to gali skirtis ir sugerties bei liuminescencinės savybės. Tai rodo eksperimentiniai rezultatai, kurie aprašyti 5 skyriuje.

3 lentelė. Medžiagų tirpumas.

Nr.	Formulė	Chloroformas	Tetrahidrofuranas	Toluenas	Metanolis	Dichlorešanas
1	$C_{21}H_{20}N_8O_8$	Netirpo	netirpo	netirpo	netirpo	beveik ištirpo
2	$C_{20}H_{18}N_8O_8$	Netirpo	netirpo	netirpo	netirpo	ištirpo
3	$C_{15}H_{18}N_4O_4$	Ištirpo	ištirpo	-	-	-
4	$C_{16}H_{20}N_4O_4$	Netirpo	ištirpo	-	-	-
	Ultragarsinė vonelė	50 min	40 min	20 min	20 min	40 min
	Kaitinimas	20 min, 100 °C	10 min, 100°C	10 min, 80°C	10 min, 80°C	20 min, 100 °C

3 lentelėje nurodytos temperatūros, naudojamas tirpalų kaitinimui (80 ir 100 °C vertės parodytos ant krosnelės ekrano, išmatavus termopora, atitinka 50 ir 77 °C). Dėl prasto šiluminio kontakto bei didelio buteliuko šoninio paviršiaus ploto, tirpalo temperatūra buvo mažesnė nei krosnelės paviršiaus. Tirpalo kaitinimo metu, virimas nepastebėtas, taigi tirpalo temperatūra neviršijo tirpiklio virimo temperatūros ($T_{CHF} = 61^\circ C$, $T_{DCE} = 83^\circ C$, $T_{THF} = 65^\circ C$) [31].

Tolesniems matavimams naudoti tik skaidrūs tirpalai. Kaip matyti iš 3 lentelės, pirma medžiaga nei viename naudotame tirpiklyje visiškai neištirpo, todėl gautas tirpalo PL spektras nėra tikslus. Išmatuoti gautų tirpalų fotoluminescencijos (PL) spektrai bei sužadintų tirpalų nuotraukos (22 pav.).



22 pav. a) Tirpalų PL spektrai bei b) nuotraukos. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

Iš 22 pav. a) dalies matyti, kad pirmos ir trečios medžiagų tirpalų PL spektro maksimumai sutampa, nors tirpikliai buvo skirtingi. Tačiau pažiūrėjus į šių medžiagų chemines struktūras galima pastebėti panašų biciklo molekulės išsidėstymą, tai galėtų nulemti ir molekulės pakavimąsi tirpale. [32], [33] Taip pat iš gauto PL spektro nesunku pastebėti, kad visi gautų tirpalų PL spektrų maksimumai stebimi ~ 550 nm bangos ilgių srityje.

Tolesnėje eksperimento eigoje formuojami medžiagų sluoksniai. Sluoksnio liejimui iš tirpalo ant padėklo buvo naudojami tirpalai, kurių koncentracija 15 – 20 (mg/ml) ir pagaminti sluoksniai toliau naudojami tirti sluoksnio PL, sugerčiai, jonizaciniam potencialui matuoti. Sluoksnio liejimas iš tirpalo aprašytas 15 psl. Liejimo iš tirpalo metodu paruoštų sluoksnių rezultatai buvo lyginami su garintų sluoksnių tyrimų rezultatais.

Kadangi gautos medžiagos yra visiškai nauji ir dar netirti junginiai, pabandyta suformuoti sluoksnius terminio garinimo metodu (13 psl.). Terminio garinimo metodas kiekvienai medžiagai atliekamas po keletą ar net daugiau kartų, nes svarbu sužinoti medžiagos garavimo temperatūrą, greitį bei trukmę. Tirtų medžiagų garintų sluoksnių vertės parodytos 4 lentelėje. OLED struktūroje, pavaizduotoje 17 pav., emisinio sluoksnio storis turėtų būti apie 30-50 nm.

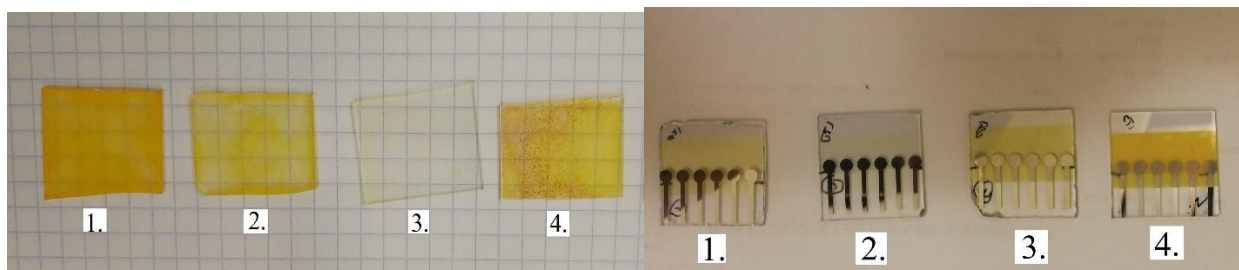
4 lentelė. Bciklo darinių garavimo temperatūros, trukmė, CELIV metodu išmatuotas storis bei medžiagos garavimo greitis.

Nr.	Garavimo temperatūra, °C	Laikas, s	Storis, nm	Garavimo greitis, nm/s
1.	120	600	34,5	0,058
2.	91	600	27,9	0,047
3.	91	600	38,3	0,064
4.	69	600	47,9	0,08

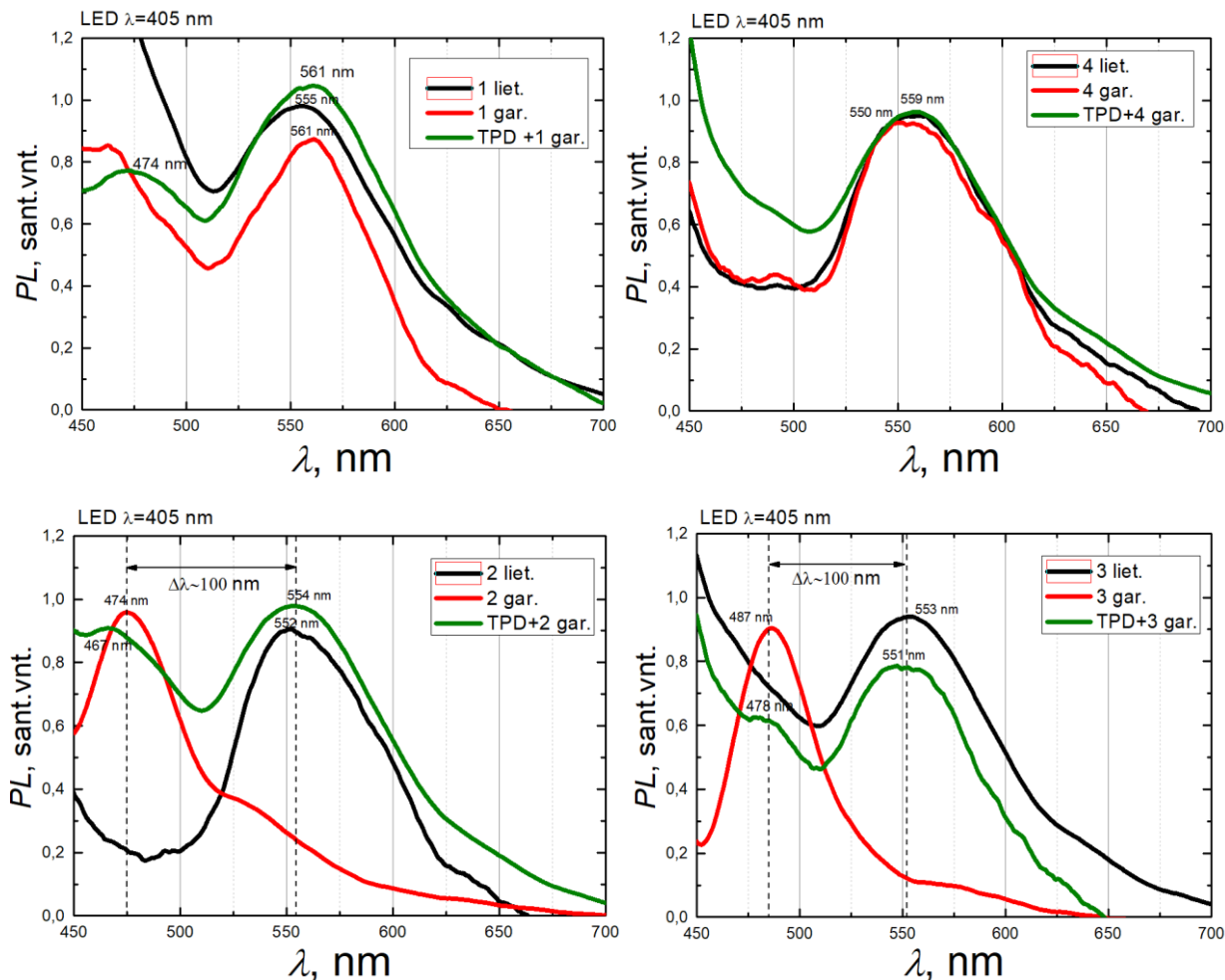
Žinodami garavimo greitį, galime įvertinti, kokia medžiagos garinimo trukmė yra reikalinga, jeigu norime gauti konkretaus storio sluoksnį (medžiagos patekimą ant padėklo kontroliuojame sklende).

Nr.	Laikas, s	Gautas storis, nm
1.	780	44,85
2.	960	44,64
3.	720	45,95
4.	600	47,9

Suformavus lietus ir garintus sluoksnius (23 pav.), išmatuoti šių bandinių PL (24 pav.), sugerties (26 pav.), bei jonizacinio potencialo spektrai. Iš sugerties ir jonizacinio potencialo rezultatų gautos HOMO ir LUMO energijų lygmenų vertės (27 pav.) leidžia įvertinti kokių PL rezultatų galėtume tikėtis bei kokie barjerai susidarys tokias medžiagas įterpus į OLED struktūrą.



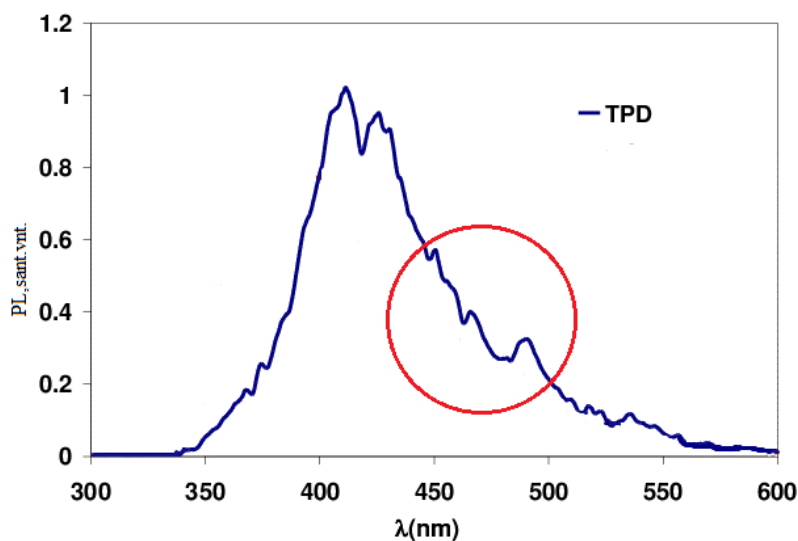
23 pav. Kairėje sluoksniai suformuoti liejant iš tirpalo, dešinėje sluoksniai suformuoti terminio garinimo būdu.



24 pav. Garintų ir lietu sluoksnių PL spektrai.

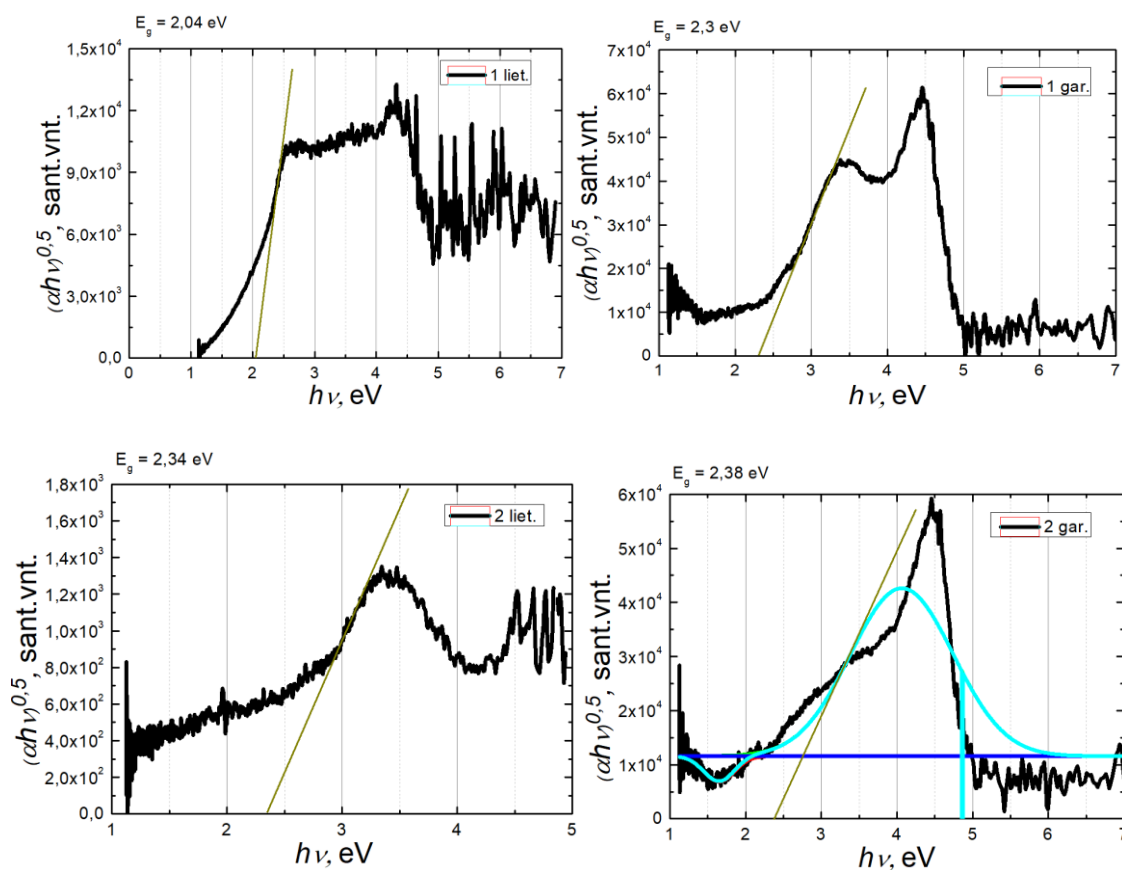
Pirmiausia išmatavus pavienių garintų ir lietu iš tirpalo PL spektrus (24 pav.), pastebėta, kad antros ir trečios medžiagų garinto PL sluoksnio maksimumas pasislinko nuo lieto sluoksnio PL maksimumo – $\Delta\lambda \sim 100$ nm (554 nm \rightarrow 474 nm).

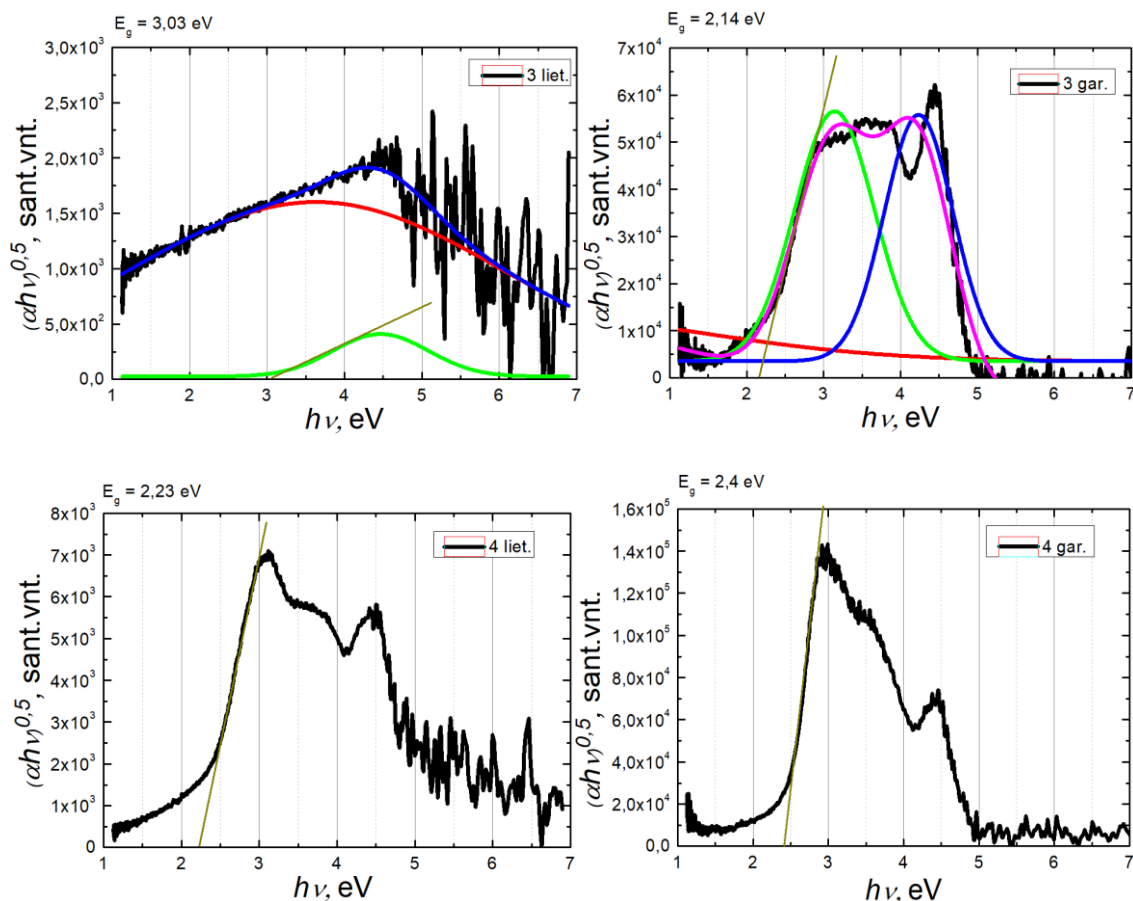
Suformavus struktūrą (Stiklas/ITO/TPD/Tiriamoji medžiaga/Al), taip pat išmatuoti PL spektrai. Šiuo atveju emisinės medžiagos sluoksnis formuotas terminio garinimo būdu. Šios struktūros PL spektras 24 pav. pažymėtas žalia spalva. Pastebėta, kad visuose grafikuose TPD sluoksnio su emisinės medžiagos sluoksniu PL spektrinė juosta sutampa su iš tirpalo lietu emisinių sluoksnių PL spektrais. Taip pat visuose grafikuose (žalia kreivė) matoma ryški PL smailė ties 450 – 480 nm, kuri atitinka TPD sluoksnio PL spektro dalį (25 pav. pažymėta raudonu apskritimu). [29]



25 pav. TPD fotoluminescencijos spektras, raudonu apskritimu išskirta PL dalis, šioje srityje esančios maksimumų vertės atitinka eksperimento metu gautas vertes (450 – 480 nm). [34]

Teko daryti prielaidą, kad dėl skirtingų taikytų sluoksnio formavimo metodų (liejimas iš tirpalo, garinimas), molekulių pakavimasis taip pat galėjo būti nevienodas. [35], [36] Taip pat struktūrose su TPD sluoksniu, dėl susidariusio eksiplekso, PL smailė gali būti stebima kitoje spektro vietoje.



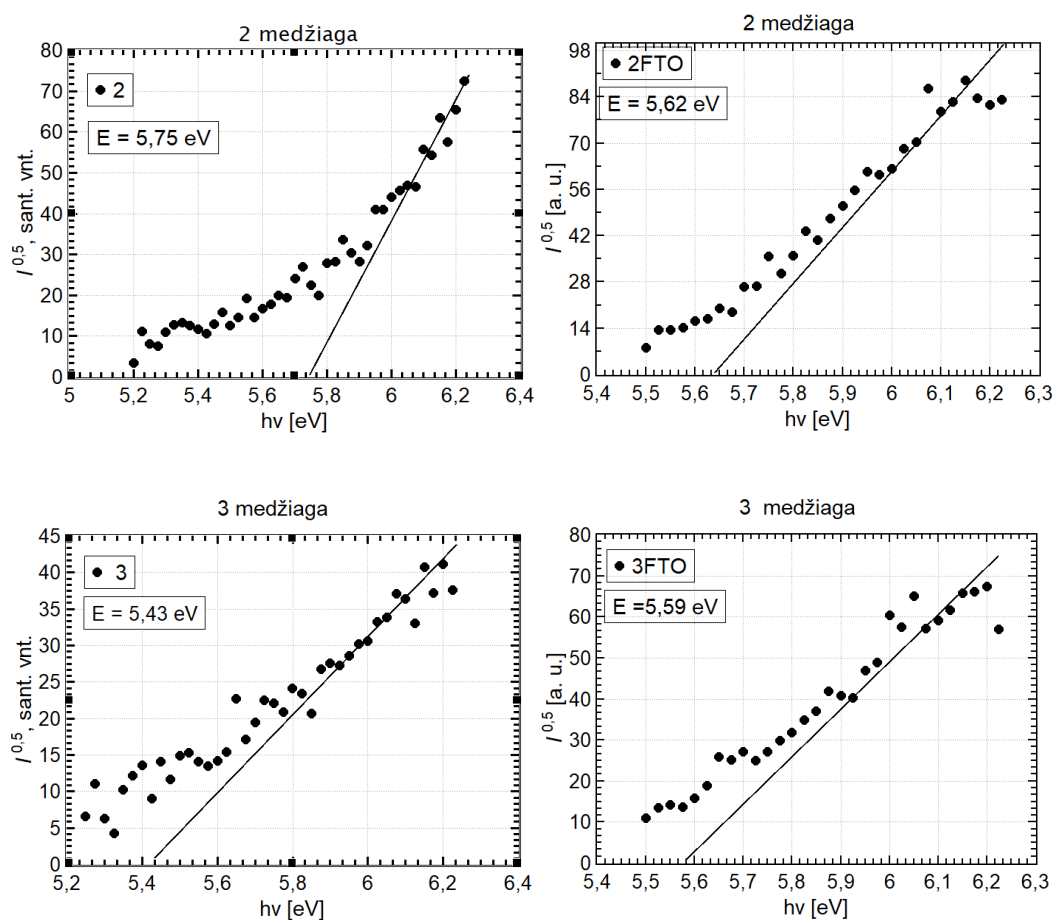


26 pav. Sugerties spektrai lietuose ir garintuose sluoksniuose. Norint išskirti sugerties spektro maksimumus, spektrai aproksimuojami Gauso pasiskirstymu (Gauso pasiskirstymas pavaizduotas spalvotomis juostomis).

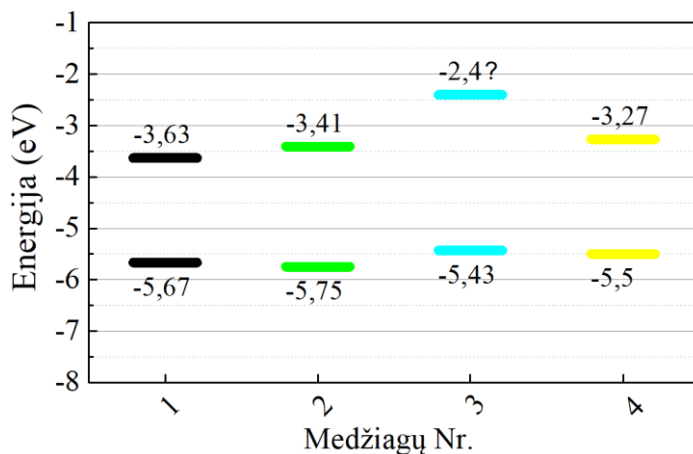
Iš sugerties spektrų galima pastebėti, kad garintų sluoksnių optinis energijos tarpas yra didesnis nei liėtų sluoksnių, ir to priežastis taip pat gali būti skirtingas molekulių pakavimasis garinimo ir liejimo metu (liejimo metu molekulės turi laiko tvarkytis kol tirpiklis išgaruoja). Taip pat matyti, kad sugerties spektrai yra gana išplitę visame matuoto spektro ruože. Taip galėjo nutikti, dėl priemaišų, esančių medžiagose, nes gauti junginiai yra išgryninti iki 95% (26 pav.). Trečiosios medžiagos lieto sluoksnio sugerties spektro nepavyko išmatuoti, spektras išplitęs per visą matavimo intervalą, o taip galėjo atsitikti, dėl didelio kiekio priemaišų medžiagoje, kurios gali lemti papildomas sugerties smailes, arba dėl molekulių netvarkingo išsidėstymo (išplitęs spektras bei sklaida).

Visgi panašu, kad terminio garinimo metu garuoja grynesnės medžiagos (distiliacija), o lieti sluoksniai turi daug priemaišų, kurios lemia netvarkias sluoksnio struktūras.

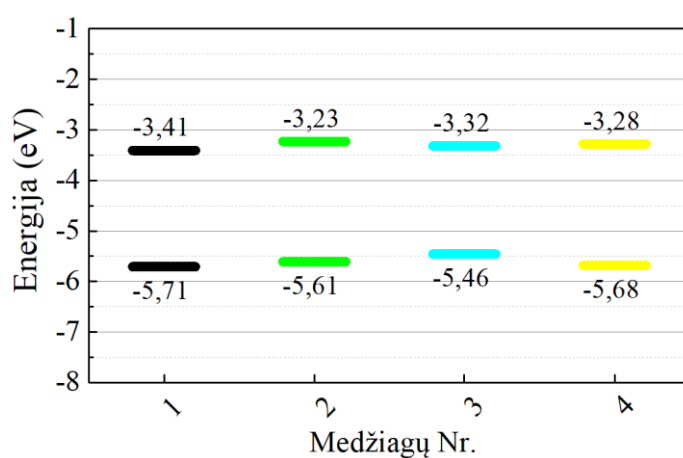
Išmatuoti garintų sluoksnių ant FTO padėklo ir liėtų sluoksnių ant lavsano padėklo jonizaciniai potencialai. Atlikus jonizacinio potencialo matavimą pastebėta (27 pav. antros ir trečios medžiagų, liėtų ir garintų sluoksnių jonizacinio potencialo grafikai, kitų medžiagų HOMO energijų vertės pateiktos 28 pav. energetinėje diagramoje), kad HOMO energijos vertės lietuose ir garintuose sluoksniuose skiriasi nežymiai. Trečios medžiagos tiek lieto, tiek garinto sluoksnio jonizacinio potencialo spektruose sunku nustatyti jonizacinės energijos slenkstinę vertę, šiai medžiagai reikėtų pakartotino matavimo, kuris padėtų nustatyti tikslesnę HOMO vertę. Taip pat pastebėta, kad gautos Nr. 1 – 4 medžiagų garintų sluoksnių HOMO energijų vertės yra labai panašios, ko negalima pasakyti apie liėtų sluoksnių HOMO vertes (žr. 28 pav.).



27 pav. Jonizacinio potencialo matavimas ir gautos HOMO energijų vertės (kairėje pusėje liėtų sluoksnių, dešinėje garintų sluoksnių).



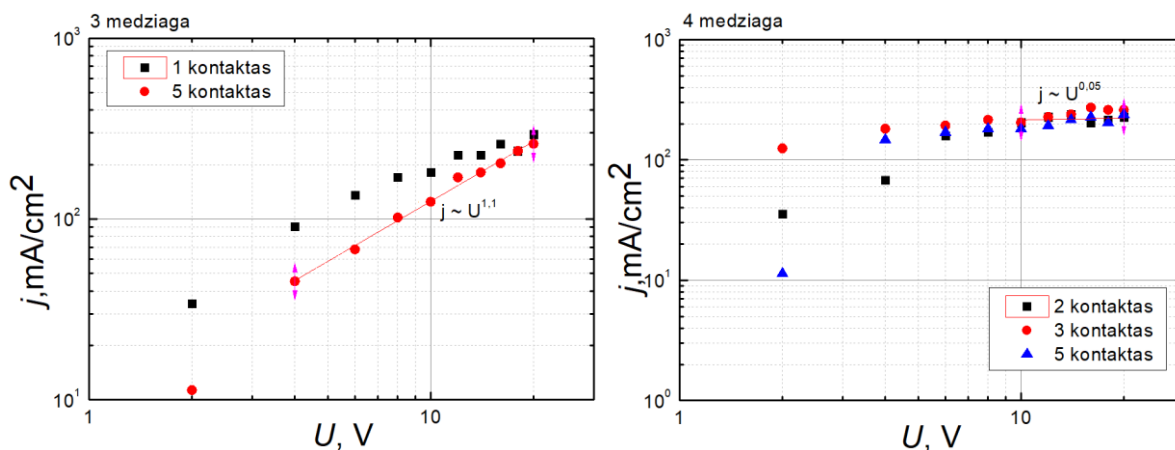
a)



b)

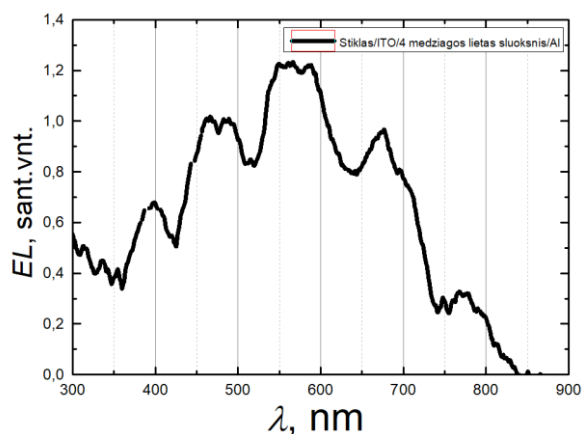
28 pav. a) lietu sluoksnių energetinė diagrama (trečios medžiagos LUMO vertė yra netiksli, dėl per visą matavimo intervalą išsiplėtusio spektro, galimai dėl medžiagoje esančių priemaišų), b) garintų sluoksnių energetinė diagrama

Prieš formuojant OLED struktūrą pirmiausia suformuota jau minėta struktūra (Stiklas/ITO/TPD/Tiriamoji medžiaga (garintas sluoksnis)/Al). Tokia struktūra suformuota išanalizavus OLED energetinę diagramą (31 pav.) ir pastebėta, kad nenaudojant struktūroje TmPyPB bei Alq₃ sluoksnių, elektronams peršokti į emisinį sluoksnį turėtų būti lengviau, tačiau į TPD sluoksnį jam būtų sudaromas barjeras. Tuo tarpu skylės turėtų pereiti per visą bandinio struktūrą, bet dalis jų rekombinuotų su emisiniame sluoksnyje esančiais elektronais. Tokiu būdu šiek tiek padidinama spindulinė rekombinacija. Tačiau nėra žinoma ar per bandinį tekant srovei emisiniame sluoksnyje spės įvykti rekombinacija. Todėl išmatuota šių struktūrų voltamperinė charakteristika (VACH) (29 pav.) bei matuota elektroluminescencija (EL).



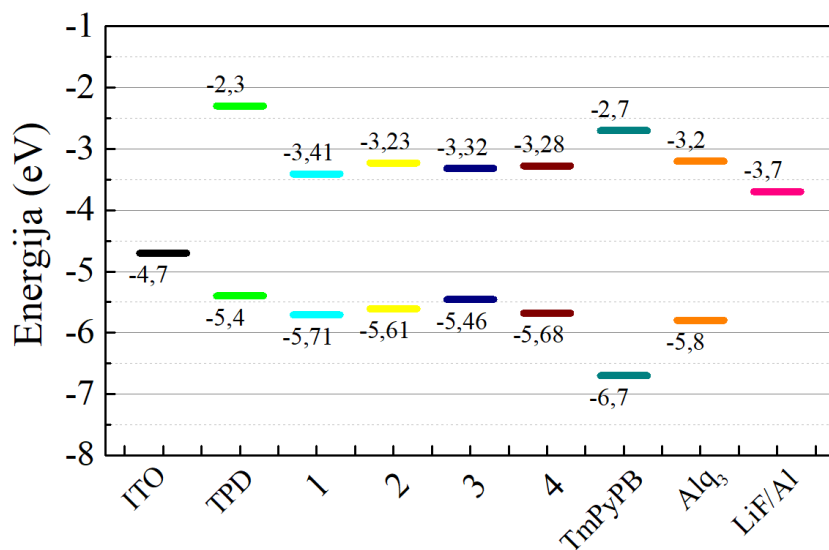
29 pav. Suformuotų struktūrų su trečia ir ketvirta medžiagomis VACH.

Iš matuotų VACH matyti, kad sandūrų $j \sim U^n$, (kur n yra tiesės polinkio faktorius) kai $n > 1$, rodo krūvininkų injekciją į sandarą, tačiau didinant generatoriaus įtampą pastebimas tiesiškai proporcingas įtampai bandinio srovės didėjimas, tai yra $n = 1$. Elektroluminescencijos registruoti nepavyko, tačiau buvo stebėtas elektrodo švytėjimas (30 pav.).



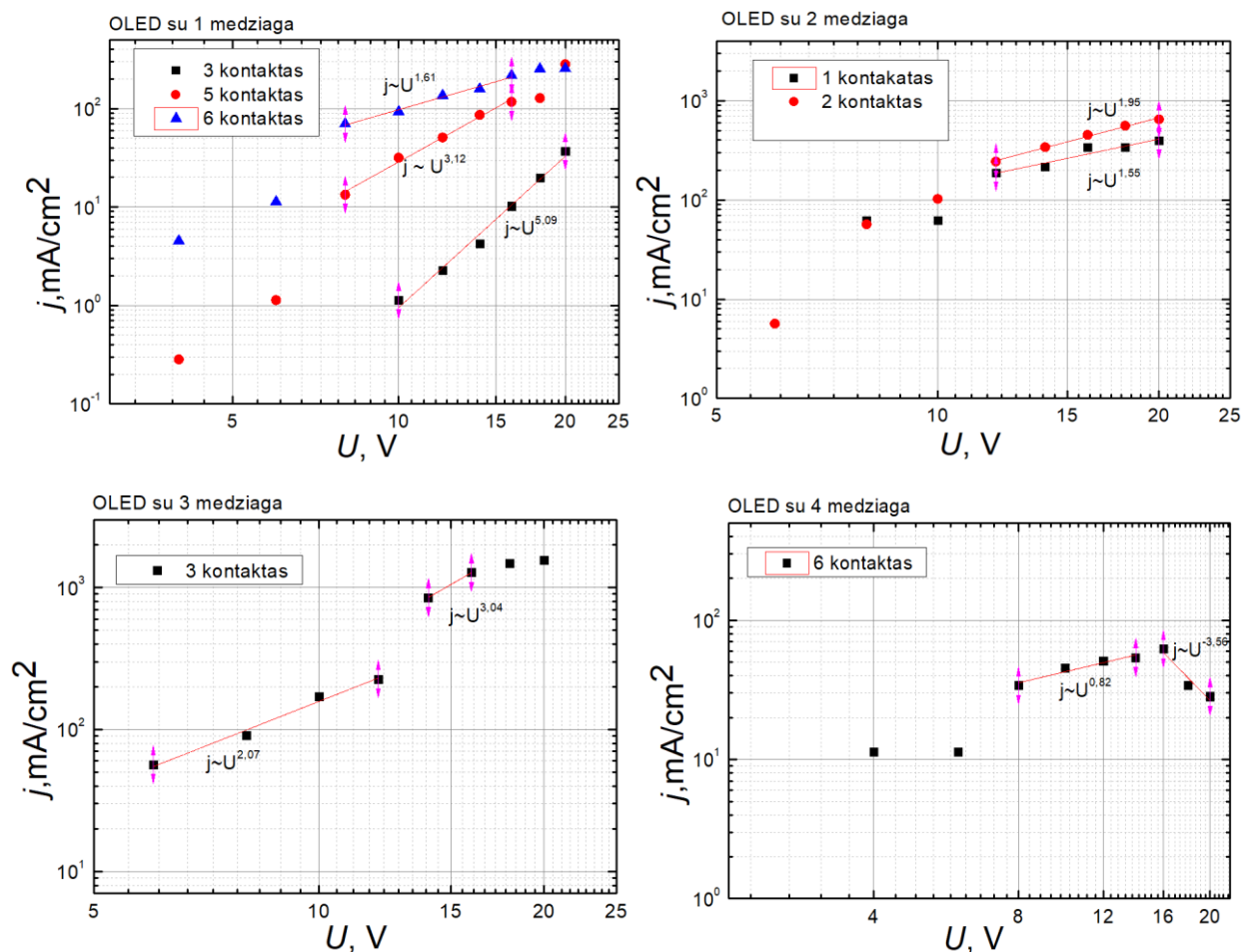
30 pav. EL prieš degraduojant elektrodams struktūroje – stiklas/ITO/4 medžiagos lietas sluoksnis/Al.

Pasinaudojus atliktų tyrimų rezultatais ir jau žinomomis sandaros sluoksnių energinių lygmenų vertėmis (20 – 21 psl.), suformuota OLED struktūra (31 pav.). Iš ankstesnių tyrimų žinoma, kad TPD tirpsta alkoholiniuose tirpaluose, todėl formuoti OLED struktūros su lietais sluoksniais negalime, taigi visi struktūroje esantys sluoksniai formuoti terminio garinimo vakuume būdu.



31 pav. OLED struktūros energetinė diagrama.

Iš energetinės diagramos (31 pav.) matyti, kad skylėms ir elektronams esantis barjeras į emisinį sluoksnį, kai neprijungta įtampa yra didelis. Prijungus įtampą energijos juostos išsikreipia, ir tokiu būdu susidaro plonas barjeras, per kurį krūvininkai gali tuneliuoti. Gauti rezultatai parodyti 32 pav.



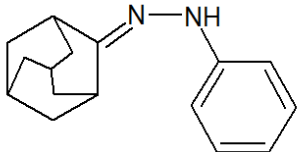
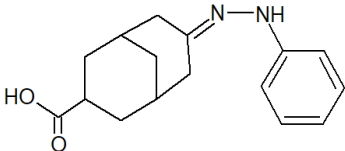
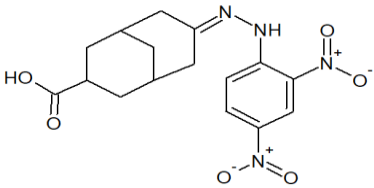
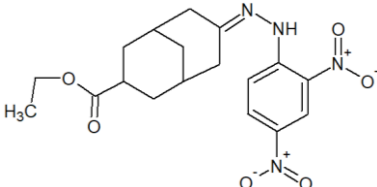
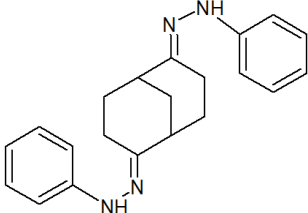
32 pav. OLED struktūrų VACH.

Iš OLED su 1-3 medžiagomis j - V charakteristikų matyti, kad bandiniu tekančios srovės proporcingumo įtampai koeficientas yra didesnis nei 1, o tai reiškia, kad atsiranda rekombinacinė srovė ir sistema nebėra Ominiame režime. Taip pat pastebėta, kad OLED su 2 medžiaga j - V charakteristikoje matomas atsikartojamumas, tai rodo, kad organiniai sluoksniai ir aliuminio kontaktas yra susiformavę homogeniškai. Matuojant OLED struktūros su ketvirta medžiaga VACH pastebėta, kad srovė ima mažėti pasiekus 12 - 14 V įtampą, manome dėl to, kad esant didelėms įtampoms bandinys degraduoja, t.y. palaipsniui arba labai staigiai ima irti OLED sluoksniai. Elektroluminescencijos užregistruoti nepavyko, nors OLED su antrąja ir trečiąja emisinėmis medžiagomis, akimi buvo matomas labai neryškus žalsvas blyksėjimas, tai galėtų būti Alq_3 arba emisinio sluoksnio švytėjimas.

5.2. Junginiai tirpinami chloroformo tirpiklyje bei atlikti šių junginių optiniai matavimai.

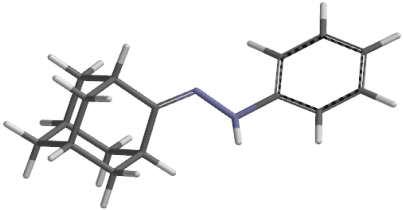
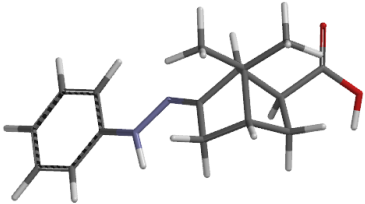
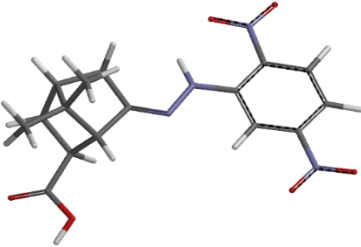
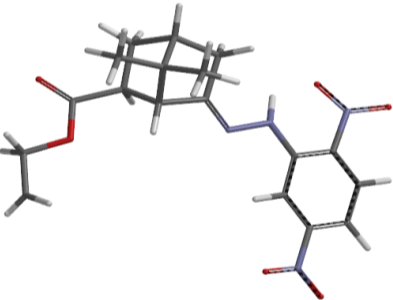
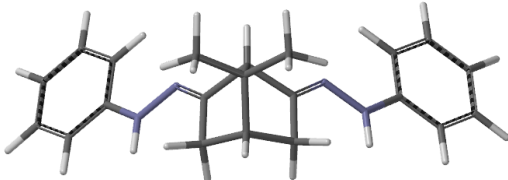
Tolesnio tyrimo metu tirta trečioji naujų junginių grupė, kurią sudaro 5 junginiai ir kaip jau minėta jie visi tirpo chloroforme (CHF). Naujai susintetintų biciklo junginių su aromatinėmis šoninėmis grupėmis cheminiai pavadinimai, struktūros, bei molinės masės parodytos 5 lentelėje.

5 lentelė. Gautų naujai susintetintų medžiagų cheminės formulės, struktūros, bei molinės masės.

Nr.	Cheminė formulė ir pavadinimas	Struktūra	Molinė masė
5.	$C_{16}H_{20}N_2$ Adamantanono fenilhidrazonas		240,3434 g/mol
6.	$C_{16}H_{20}N_2O_2$ 7 - oksobiciklo [3.3.1.]nonan – 3 - rūgšties fenilhidrazonas		272,3422 g/mol
7.	$C_{16}H_{18}N_4O_6$ 7 - oksobiciklo [3.3.1.]nonan – 3 - karborūgšties (2,4 - dinitrofenilhidrazonas)		362,3373 g/mol
8.	$C_{18}H_{22}N_4O_6$ 7 - oksobiciklo[3.3.1.]nonan – 3 - karborūgšties metilo esterio (2,4 - dinitrofenil hidrazonas)		390,396 g/mol
9.	$C_{21}H_{24}N_4$ Biciklo [3.3.1.]nonan – 2,6 - diono bis(fenilhidrazonas)		332,4421 g/mol

Erdvinės molekulių struktūrų brėžiniai bei teoriniai vienos molekulės HOMO ir LUMO energijų lygmenų skaičiavimai atlikti naudojant SPARTAN' 14 programą ir parodyti 6 lentelėje.

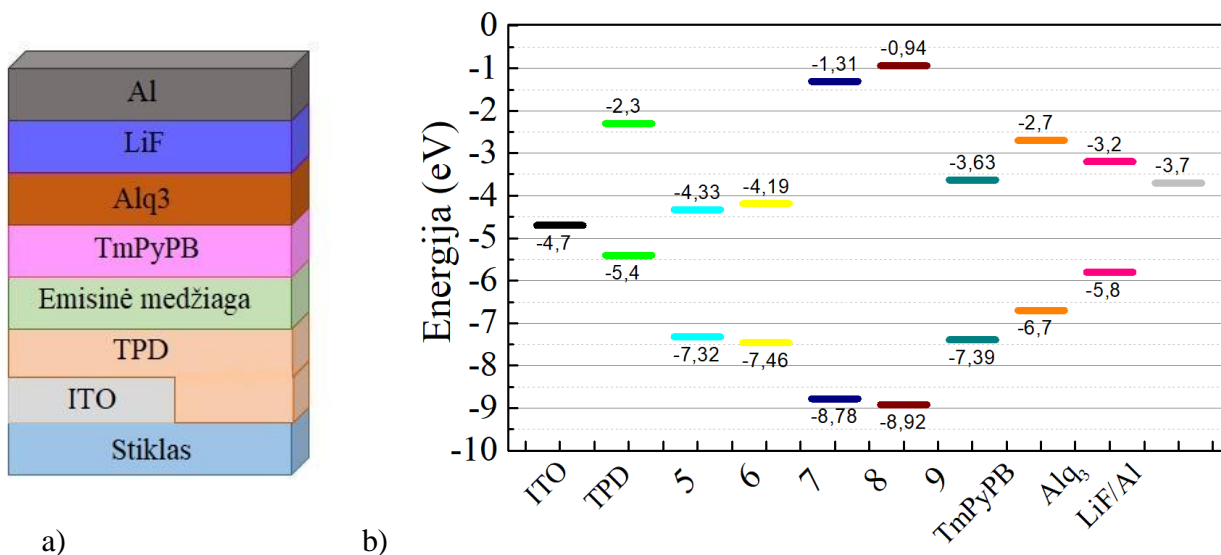
6 lentelė. Trečios grupės junginių erdvinės struktūros bei teorinės vienos molekulės energijų vertės.

Nr.	Formulė	Erdvinė struktūra	Teorinės HOMO ir LUMO vertės vienai molekulei bei optinio tarpo vertė
5.	$C_{16}H_{20}N_2$		HOMO -7,32 eV LUMO -4,33 eV $E_g = 2,99$ eV
6.	$C_{18}H_{20}N_2O_2$		HOMO -7,46 eV LUMO -4,19 eV $E_g = 2,99$ eV
7.	$C_{16}H_{18}N_4O_6$		HOMO -8,78 eV LUMO -1,31 eV $E_g = 7,47$ eV
8.	$C_{18}H_{22}N_4O_6$		HOMO -8,92 eV LUMO -0,94 eV $E_g = 7,98$ eV
9.	$C_{21}H_{24}N_4$		HOMO -7,39 eV LUMO -3,63 eV $E_g = 3,76$ eV

Iš 6 lentelės pavaizduotų erdvinį struktūrų matyti, kad biciklo žiedas yra susisukęs ir turi tiltelius, kurie gali daryti įtaką molekules susipakavimui ją veikiant tirpikliais ar kaitinant, o prie biciklo prijungtos šoninės grupės yra plokščios. Pagal nagrinėtą teoriją (9 – 10 psl.) aromatinės molekules yra stabilios ir neskyla reaguodamos su kitomis medžiagomis, taigi šios molekules turėtų pagerinti viso junginio stabilumą.

Taip pat iš gautų teorinių vienos molekules energijų verčių pastebėta, kad penktos, šeštos bei devintos molekules optinis energijų tarpas yra apie 3 – 4 eV, tai reikštų, kad šios molekules turėtų fluorescuoti 310 – 413 nm šviesos bangų srityje, o septintos ir aštuntos molekulių optinis energijų tarpas 7 – 8 eV, taigi šios molekules turėtų fluorescuoti 155 – 177 nm bangų srityje, tai yra ultravioletinė spinduliuotė. Tolesnio tyrimo metu pabandyta išmatuoti gautų naujų molekulių energijų vertes ir palyginti jas su apskaičiuotomis HOMO ir LUMO teorinėmis vertėmis ir išsiaiškinti, kokią įtaką daro prie biciklo molekules prijungtos aromatinės šoninės grupės, bei ar šie junginiai yra tinkami OLED struktūros formavimui.

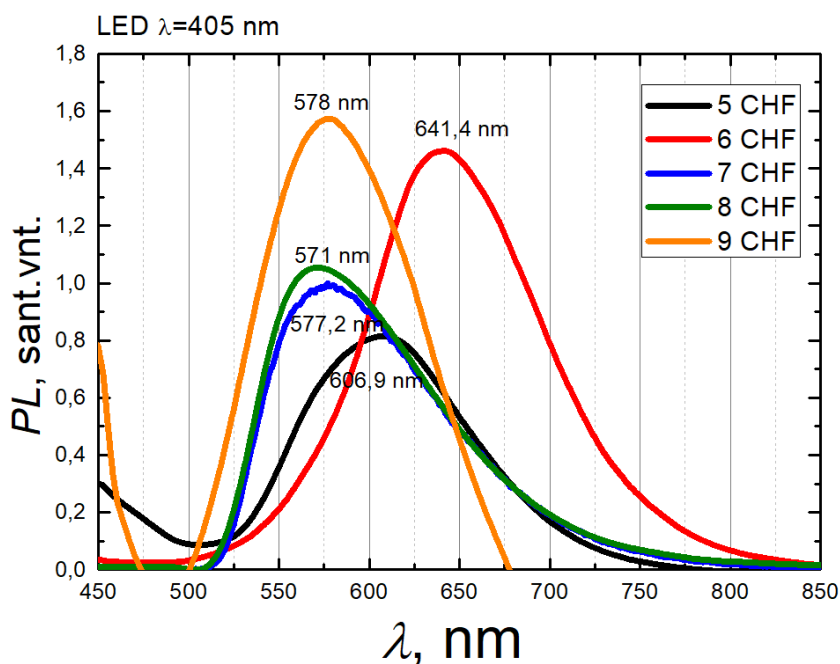
Šiame darbe naudojama OLED struktūra pavaizduota 33 paveikslo a) dalyje, o OLED struktūros energetinė diagrama su gautomis naujai susintetintų medžiagų teorinėmis energijų vertėmis pavaizduota b) dalyje.



33 pav. a) OLED struktūra, b) OLED struktūros energetinė diagrama.

Iš energetinės diagramos matyti, kad gautų medžiagų teorinės energijų vertės yra visai netinkamos šiame darbe formuojamai OLED struktūrai. Šiuo atveju prie bandinio prijungus įtampą, srovei pratekėti pro visą struktūrą yra neįmanoma, barjerai yra per dideli tiek skylėms, tiek elektronams pereiti per visą bandinį.

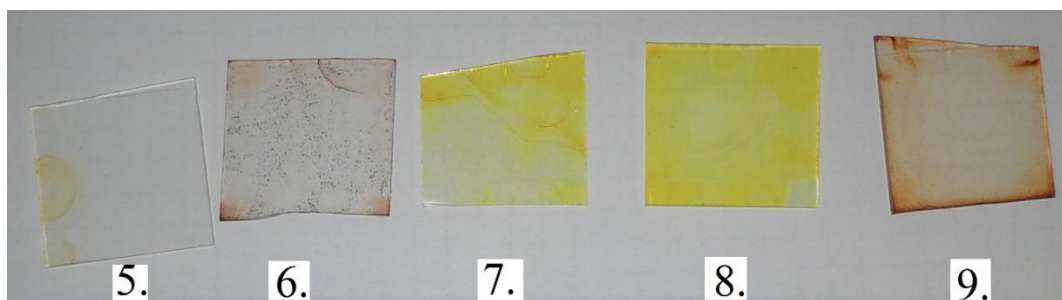
Pirmiausia visos šios medžiagos tirpinamos chloroforme (CHF) ir ištirpo jas palaikius 10 min ultragarsinėje vonelėje, o po to išmatuoti gautų tirpalų fotoluminescencijos spektrai 34 pav.



34 pav. Tirpalų PL spektrai.

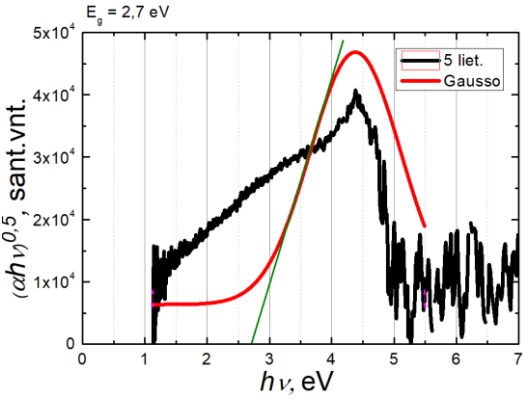
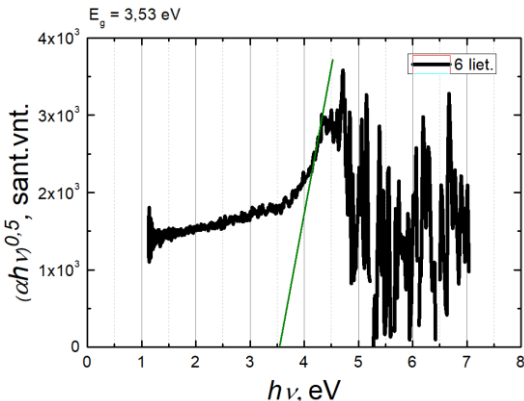
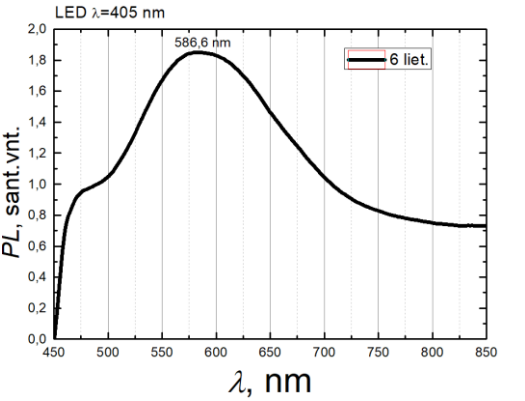
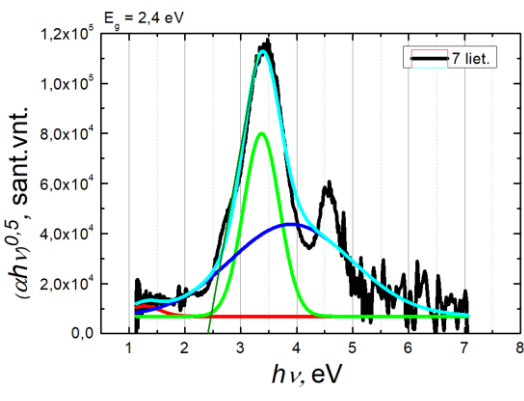
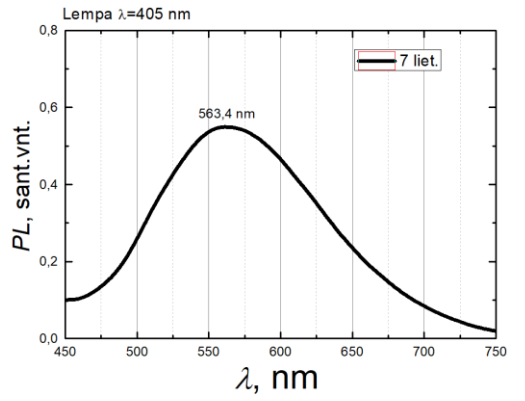
Iš tirpalų PL spektro galima pastebėti, kad penkta medžiaga chloroformo tirpale fotoluminescuoja geltonų bangų srityje, šešta medžiaga raudonų bangų srityje, o kiti tirpalai žalių bangų srityje. Tirpalų fotoluminescencijos spektrai yra gana panašūs, tačiau skirtumai galėjo atsirasti dėl prijungtų skirtingų šoninių grupių.

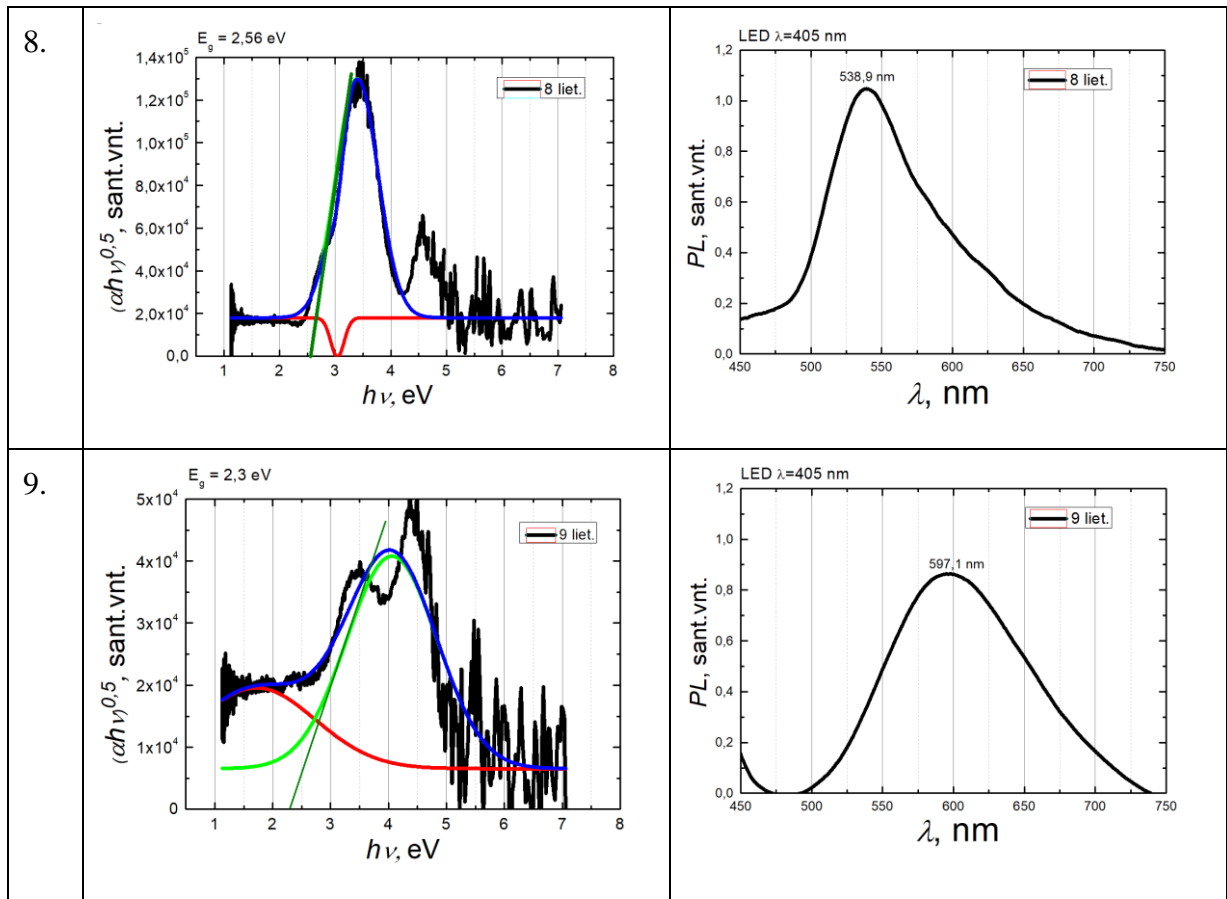
Tyrimo metu suformuoti dviejų tipų sluoksniai. Pirmiausia iš jau pagamintų tirpalų ant stiklinio padėklo suformuoti liejimo iš tirpalo metodu sluoksniai (35 pav.). Kaip aprašyta 15 psl., šie sluoksniai yra stori ir nelygūs, todėl gauti sluoksniai naudojami matuoti šviesos sugertį bei vieno sluoksnio fotoluminescencijos spektrą (7 lentelė). Penktos medžiagos lieto sluoksnio fotoluminescencijos spektro išmatuoti nepavyko.



35 pav. Suformuoti iš tirpalo lieti sluoksniai ant stiklinio padėklo. Medžiagų Nr. po kiekvienu suformuotu sluoksniu.

7 lentelė. Lietų iš tirpalo sluoksnių sugerties ir fotoluminescencijos spektrai. Sugerties spektrai aproksimuojami Gauso pasiskirstymu (Gauso pasiskirstymas pavaizduotas spalvotomis juostomis).

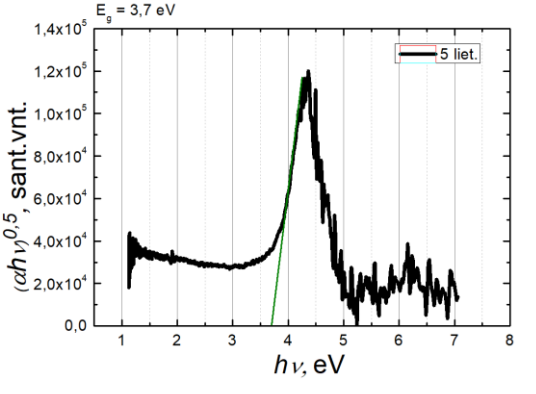
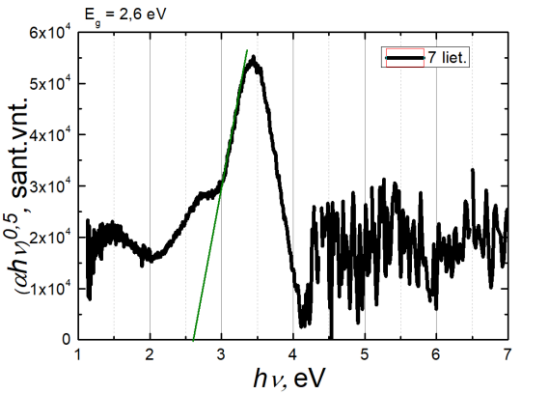
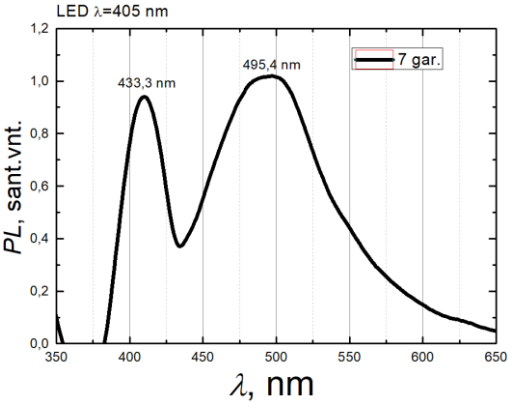
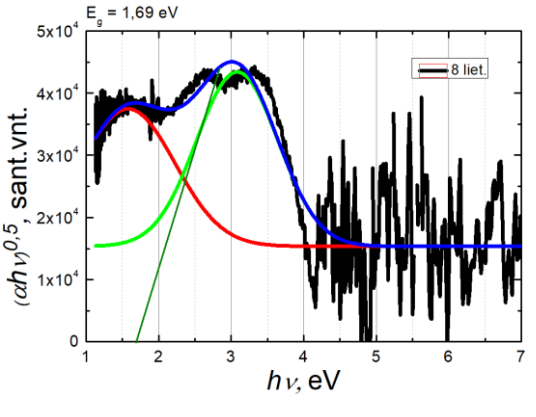
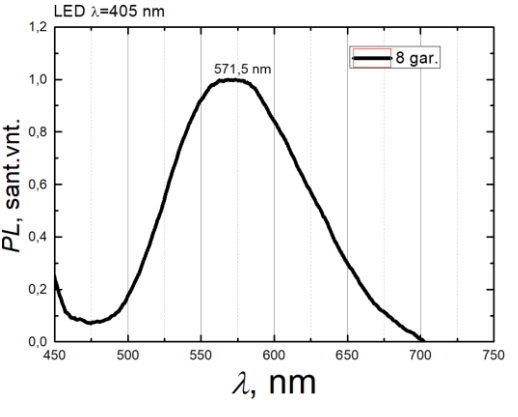
Nr.	Sugerties spektras iš tirpalo lieto sluoksnio	PL spektras iš tirpalo lieto sluoksnio
5.		<p>Iš tirpalo lieto sluoksnio PL spektro užfiksuoti nepavyko.</p>
6.		
7.		

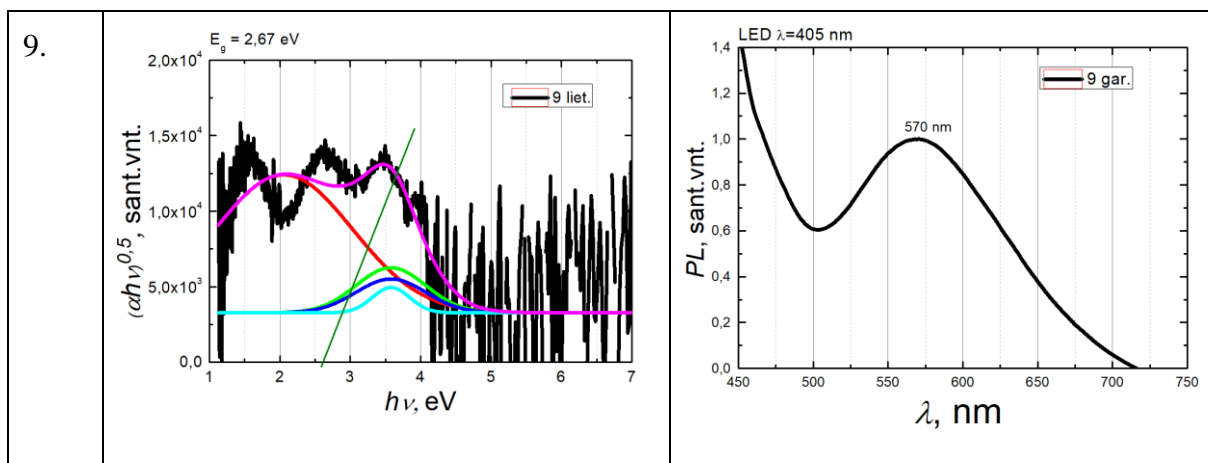


Iš gautų lietu sluoksnių sugerties spektrų pastebėta, kad visų sluoksnių spektrai turi daugiau nei vieną maksimumą, spektrai išplitę visame matavimo intervale. Gautos optinio tarpo vertės svyruoja nuo 2,3 eV iki 3,5 eV, tai parodo, kad šios medžiagos turėtų fotoluminescuoti 354 – 530 nm bangų srityje. Išmatavus šių sluoksnių PL spektrus pastebėta, kad sluoksniai fotoluminescuoja 539 – 597 nm bangų srityje. Didžiausia skirtumas tarp apskaičiuoto ir gauto PL maksimumo yra šeštosios medžiagos sluoksnio. Čia optinis energinis tarpas 3,5 eV (turėtų fotoluminescuoti ties 354 nm), tačiau išmatavus PL spektrą maksimumas yra ties 586,6 nm. Šis spektras yra išplitęs plačiame bangų ruože, todėl galima teigti, kad šioje medžiagoje yra priemaišų arba sąveikaudama su tirpikliu medžiagos molekulė keičia sąsuką.

Tų pačių medžiagų sluoksniai formuoti terminio garinimo būdu bei išmatuoti sluoksnių sugerties ir PL spektrai pavaizduoti 8 lentelėje. Penktos ir šeštos medžiagų PL spektrų išmatuoti nepavyko. Taip pat nepavyko užfiksuoti šeštos medžiagos sugerties spektro.

8 lentelė. Terminio garinimo būdu suformuotų sluoksnių sugerties ir PL spektrai. Sugerties spektrai aproksimuojami Gauso pasiskirstymu (Gauso pasiskirstymas pavaizduotas spalvotomis juostomis).

Nr.	Sugerties spektrai	PL spektrai
5.		PL spektro išmatuoti nepavyko.
6.	Sugerties spektro išmatuoti nepavyko.	PL spektro išmatuoti nepavyko.
7.		
8.		

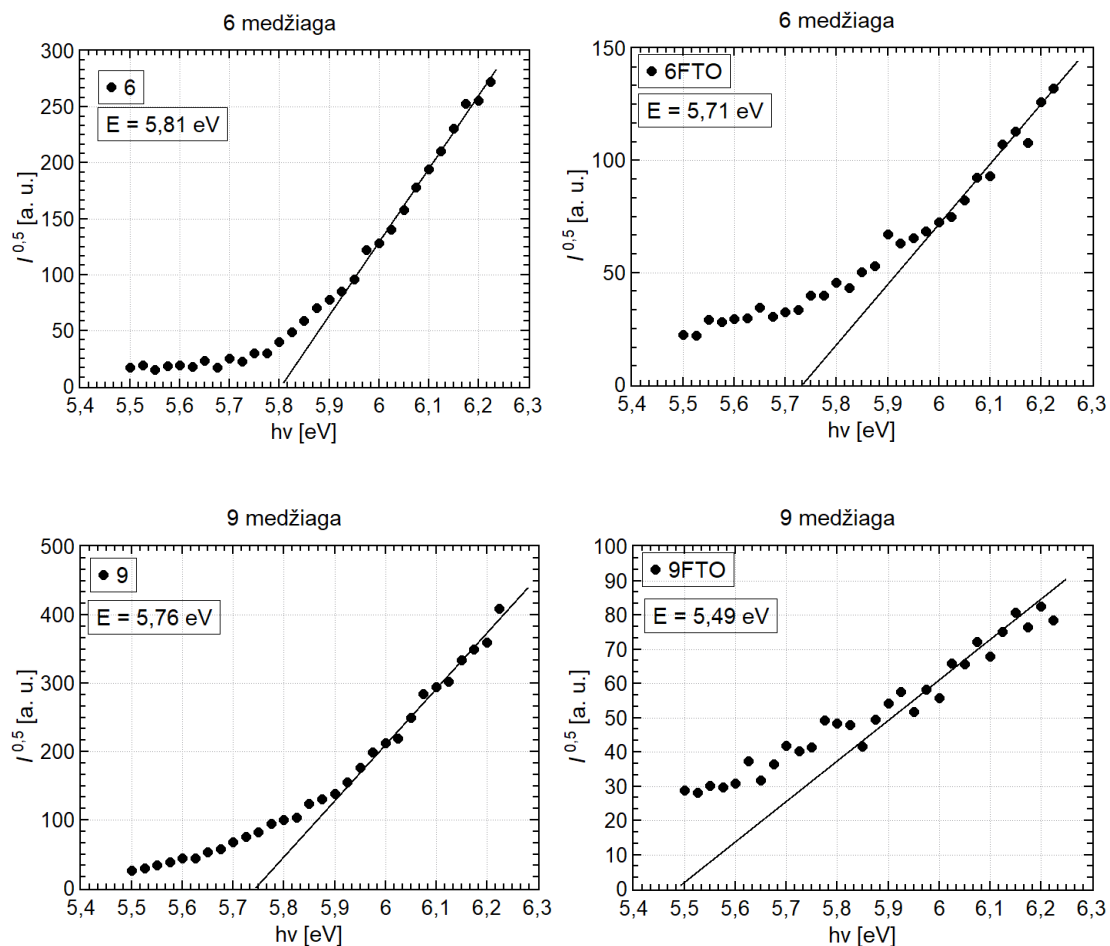


Iš gautų sugerties spektrų pastebėta, kad šie spektrai, kaip ir liėtų sluoksnių, turi ne vieną maksimumą ir yra išplitę per visa matavimo intervalą. Kaip jau minėta, tai galėjo lemti priemaišos esančios medžiagoje arba terminio garinimo atveju, medžiagos galėjo suskilti, ir, tokiu atveju, ant padėklo nusėdusios molekulės sandara būtų pakitusi. Sugerties spektro rėžiai 1,55 – 3,7 eV, taigi šios medžiagos turėtų fluorescuoti ties 335 – 800 nm. Atlikus PL spektrų matavimus gauta, kad medžiagos fluorescuoja 495 – 571 nm bangų srityje.

Palyginus gautus liėtų ir garintų sluoksnių sugerties bei PL spektrus pastebėta, kad penktos medžiagos garintuose sluoksniuose optinis energijos tarpas padidėjo per 1 eV, lyginant su lieto sluoksnio optiniu energijos tarpu. Aštuntosios medžiagos garintų sluoksnių optinis energijos tarpas sumažėjo per 1 eV, lyginat su lietais sluoksniais. O septintos ir devintos medžiagų garintų ir liėtų sluoksnių optiniai energijų tarpai panašūs. Nagrinėjant PL spektrų rezultatus pastebėta, kad septintos ir devintos medžiagų liėtų sluoksnių PL maksimumai pasislinkę į raudonąją pusę (nuo 10 nm iki 70 nm) lyginant su garintais šių medžiagų PL spektrų maksimumais. O aštuntos medžiagos atveju garinto sluoksnio spektras pasislinko ~ 30 nm į raudonąją bangų sritį. Penktos ir šeštos medžiagų PL spektrų palyginti nepavyko.

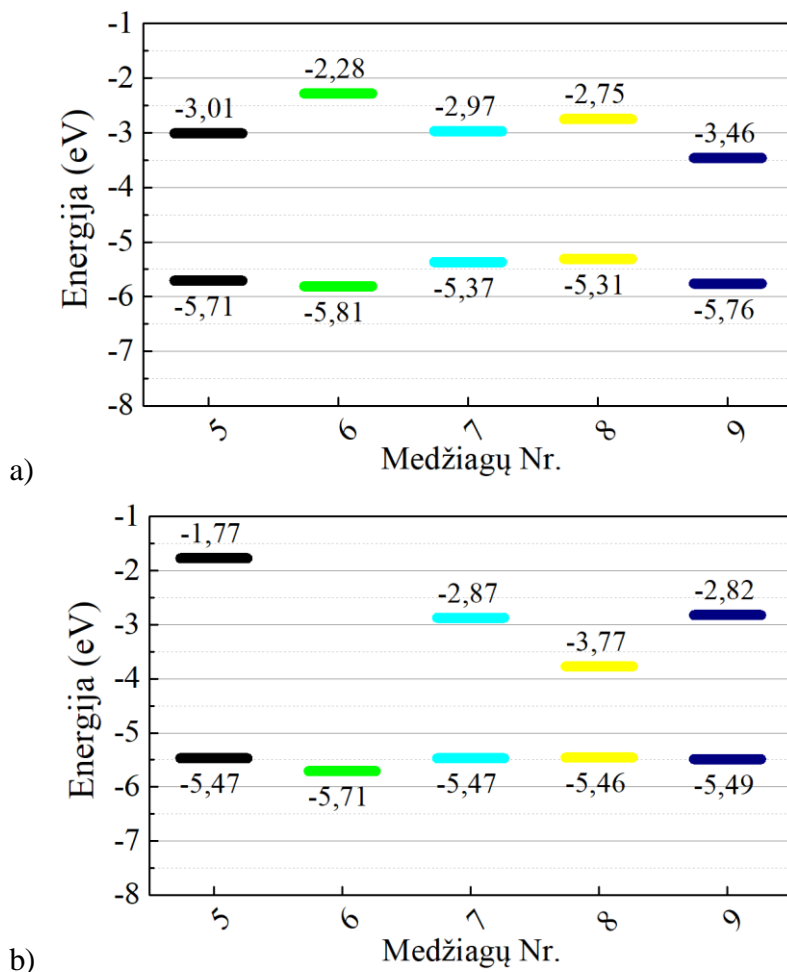
Gauti septintos ir devintos medžiagos rezultatai sugerties ir PL spektrų yra panašūs, taip galėjo nutikti dėl panašios jų cheminės struktūros. Šių medžiagų tirpalų PL spektrų maksimumai taip pat sutampa. Pagal cheminę struktūrą prie šių minėtų medžiagų tiktų ir aštunta medžiaga, tačiau pagal gautus rezultatus, paveikus šią medžiagą tirpikliu, jos PL spektro maksimumas beveik sutampa su šeštos ir devintos medžiagų tirpalų PL spektrų maksimumais, tačiau šios medžiagos garinto sluoksnio PL maksimumas pasislinko į raudonąją pusę, o septintos ir devintos medžiagų lieto sluoksnio PL maksimumas pasislenka į raudonąją pusę. Iš šių rezultatų galime daryti prielaidą, kad septinta ir devinta medžiagos terminio garinimo metu suskyla arba garuoja ir priemaišos. Penktos medžiagos garintų bei liėtų sluoksnių PL spektrų išmatuoti nepavyko, nors sluoksniai ant padėklų susiformavo.

Tyrimo metu taip pat išmatuoti lietu bei garintų sluoksnių jonizaciniai potencialai ir gautos HOMO energijų vertės 36 pav. (kitų medžiagų HOMO vertės pateiktos energetinėje diagramoje 37 pav.).



36 pav. Jonizacinio potencialo matavimas ir gautos HOMO energijų vertės (kairėje pusėje lietu sluoksnių, dešinėje garintų sluoksnių).

Iš gautų jonizacinių potencialų spektrų pastebėta, kad penktos, šeštos ir devintos medžiagų sluoksnių HOMO energijos vertė, garintuose sluoksniuose sumažėja. O septintos ir aštuntos garintuose sluoksniuose HOMO energijos vertė padidėja lyginant su lietu sluoksnių HOMO energijos verte.



37 pav. Energetinė diagrama a) liėtų sluoksnių, b) garintų sluoksnių.

Iš gautų HOMO ir LUMO energijos verčių bei iš literatūros žinomų, šiame darbe formuojamos OLED struktūros papildomų sluoksnių HOMO ir LUMO verčių (20 ir 21 psl.), nesunku pastebėti, kad mažiausias barjeras elektronams ir skylėms pereiti per struktūrą yra penktos, šeštos bei aštuntos medžiagų lietiems sluoksniams, o aštuntos medžiagos ir garintam sluoksniui. Septintos medžiagos atveju turėtų tikti ir lietas ir garintas sluoksniai. Tačiau žinome, kad šiame darbe medžiagoms tirpinti naudojami alkoholiniai tirpalai (kurie tirpdo OLED struktūros TPD sluoksnį), todėl OLED struktūrai formuoti naudojame terminio garinimo vakuume metodą. Emisinio sluoksnio parametrai parašyti 27 psl. Garintų sluoksnių parametrai surašyti 9 lentelėje.

9 lentelė. Terminio garinimo metodu formuojamų sluoksnių garavimo temperatūra, laikas, greitis bei storis.

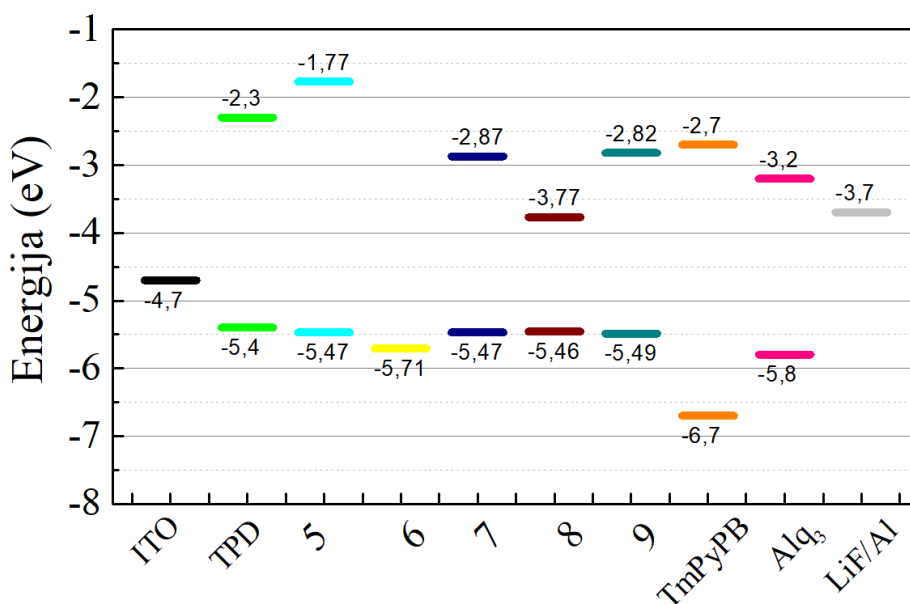
Nr.	Garavimo temperatūra, °C	Laikas, s	Storis, nm	Garavimo greitis, nm/s
5.	46	600	78,7	0,131
6.	91	600	45,7	0,076
7.	91	1200	59,1	0,049
8.	91	240	47,9	0,2
9.	91	900	69,2	0,077

Kadangi žinome, kokio storio turi būti emisinis sluoksnis ir jau apsiskaičiavome garavimo greitį, apsiskaičiuojame kiek laiko reikės garinti kiekvieną medžiagą, medžiagos patekimą ant padėklo kontroliuojame sklende. Gauti rezultatai pateikti 10 lentelėje.

10 lentelė. Gautas sluoksnio storis.

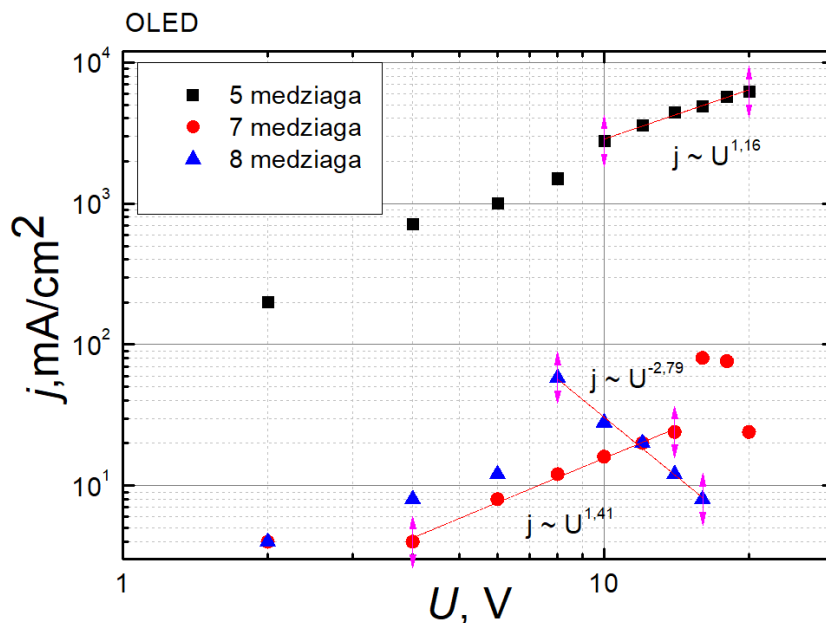
Nr.	Laikas, s	Gautas storis, nm
5.	300	39,4
6.	600	45,7
7.	900	44,3
8.	240	47,9
9.	600	46,1

Suformuotos OLED struktūros energetinė diagrama pateikta 38 paveiksle.



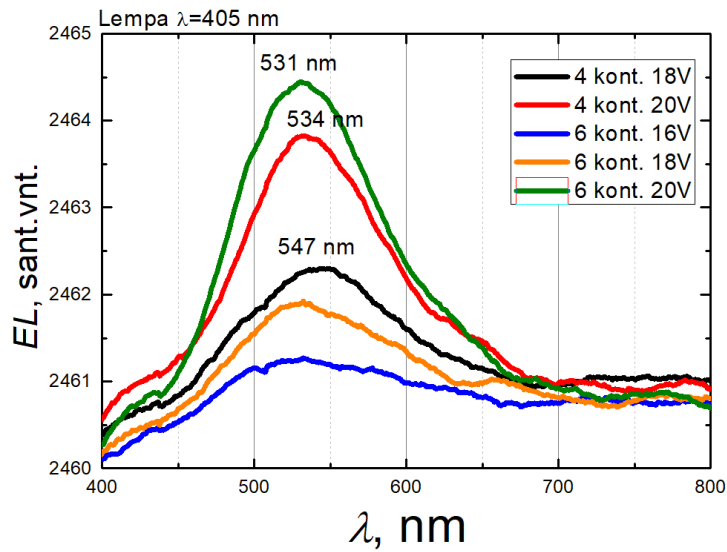
38 pav. OLED struktūros energetinė diagrama.

Remiantis medžiagų energetinėmis diagramomis, pastebėta, kad šiai OLED struktūrai labiausiai tinka penkta medžiaga, nes prie struktūros prijungus įtampą, elektronams ir skylėms pereiti per struktūrą barjeras yra mažiausias. Tačiau tai tik teorinis spėjimas, todėl pabandyta suformuoti OLED struktūras su visomis tirtomis medžiagomis. Išmatuota paruoštų OLED struktūrų VACH (39 pav.).



39 pav. OLED voltamperinė charakteristika su penkta, septinta bei aštunta emisinėmis medžiagomis.

Išmatuotas trys suformuotų OLED struktūrų VACH. OLED su šešta ir devinta medžiagomis VACH išmatuoti nepavyko - pro šias struktūras srovė netekėjo. O iš gautų VACH matyti, kad OLED su penkta medžiaga bandinio srovės tankis proporcingai didėja didinant įtampą. Iš OLED su septinta ir aštunta medžiagomis VACH matyti, kad įtampai pasiekus 8 – 12 V generatoriaus įtampą, bandinys degraduoja, smarkiai sumažėja srovė, kol galiausiai visai išnyksta. Taip pat pabandyta išmatuoti šių OLED bandinių elektroluminescencijos spektrą, tačiau EL pavyko stebėti tik OLED su penkta medžiaga EL (40 pav.).



a)



b)

40 pav. a) OLED struktūros su penkta medžiaga EL spektro priklausomybė nuo pridėtos įtampos, b) užfiksuotas žalsvai mėlynas švytėjimas matuojant EL.

Gautas EL maksimumas yra ties 531 – 547 nm bangos ilgiu, o akimi matomas žalsvai mėlynas švytėjimas yra jau aptarto Alq_3 sluoksnio EL spektras (20 pav. b)). Taigi suformuotų OLED bandinių EL išmatuoti nepavyko.

Rezultatai ir išvados

1. Dėl medžiagų Nr. 1 – 4 terminio stabilumo, garintų sluoksnių HOMO ir LUMO energijų lygmenys tarpusavyje skiriasi mažai, tuo tarpu liėtų sluoksnių energijos nepasižymi tendencingumu. Tikėtina, kad garinimo metu priemaišos lieka tiglyje, o tiriamų medžiagų molekulės neskykla dėl jose esančio 2,4 – dinitrofenilhidrazono (stabilaus aromatinio šoninio junginio), tuo tarpu lietuose sluoksniuose priemaišos nepasišalina.
2. Septintos ir aštuntos medžiagų struktūros skiriasi tik papildoma metilo grupe (H_3C), dėl kurios matyti skirtingos PL spektrų smailės (tirpaluose: 7 – 577 nm, 8 – 571 nm, lietuose sluoksniuose: 7 – 563 nm, 8 – 539 nm), kur šį skirtumą galėtų lemti aštuntoje medžiagoje padidėjęs optinis energijos tarpas.
3. Pirma ir antra bei devinta medžiagos yra simetrinės struktūros, tokia struktūrų simetrija gali lemti optinių spektrų panašumą lietuose ir ant TPD sluoksnio užgarintuose sluoksniuose. Pagal gautus optinius rezultatus, simetrinės medžiagos pakuoja panašiai tiek lietuose, tiek garintuose sluoksniuose lyginat su kitomis nagrinėtomis medžiagomis.
4. Išnagrinėjus gautų medžiagų optinius spektrus pastebėta, kad tiek lietuose, tiek garintuose sluoksniuose prie biciklo prijungtos skirtingos šoninės grupės daro įtaką optiniam atsakui. Skirtingas tiriamųjų medžiagų optinis atsakas yra nulemiamas pasirinkto sluoksnių ruošimo metodo. Tai matome iš gautų rezultatų, kuriuose atsispindi tiek padėklo įtaka, tiek molekulių sąsukos pokyčiai.

Santrauka

NAUJŲ BICIKLINIŲ JUNGINIŲ SU AROMATINĖMIS ŠONINĖMIS GRUPĖMIS ELEKTRINIŲ IR FOTOELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Justina Anulytė

Šio darbo tikslas yra ištirti naujų biciklinių junginių, su aromatinėmis šoninėmis grupėmis, elektrines ir fotoelektrines savybes bei šoninių grupių, prijungtų prie biciklo junginių, įtaką optiniam atsakui.

Tyrimo metu gauti 9 nauji bicikliniai junginiai, kurie suskirstyti į tris grupes pagal tirpumą skirtinguose tirpikliuose (DCE, THF bei CHF). Ištirtos gautų tirpalų fotoluminescencinės savybės. Tolesnio tyrimo metu tirtos liejimo bei terminio garinimo vakuume metodais suformuotų sluoksnių optinės savybės. Analizuojant gautus rezultatus buvo tikimasi rasti junginių optinių savybių panašumų, tačiau nors ir gautų molekulių cheminės struktūros gana panašios, bendros tendencijos nebuvo rasta.

Taigi, buvo padarytos prielaidos, kad medžiagų Nr. 1 – 4 optinį stabilumą garintuose sluoksniuose nulemia juose esanti 2,4 – dinitrofenilhidrazono šoninė grupė. Tikėtina, kad medžiagoms garuojant priemaišos lieka tiglyje, o junginiai neskykla dėl jau minėto bendro junginio. Lietų sluoksnių atveju, tirpikliui garuojant, priemaišos lieka kartu su medžiaga ant padėklo.

Nagrinėjant septintos ir aštuntos medžiagų optines savybes pastebėta, kad šie junginiai skiriasi tik papildoma aštuntos medžiagos metilo grupė (H_3C), kuri pagal gautus rezultatus, nulėmė didesnę šios medžiagos optinį energijos tarpą.

Pirma ir antra bei devinta medžiagos yra simetrinės, kurios pagal optinius matavimo rezultatus pakuoja panašiai tiek lietuose tiek garintuose sluoksniuose, ko nebuvo pastebėta tiriant kitas medžiagas.

Išsiaiškinta, kad dėl prie biciklo prijungtų skirtingų šoninių grupių, keičiasi bandinių optinis atsakas. Tokį kitimą lemia skirtingas molekulių pakavimasis taikant skirtingus sluoksnio formavimo metodus.

Summary

RESEARCH AND INVESTIGATIONS OF ELEKTRICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF NEW BICYCLIC DERIVATIVES WITH AROMATIC SIDE GROUPS

Justina Anulytė

The aim of this research was to investigate electric and photoelectric properties of newly synthesized bicyclic derivatives with aromatic compounds.

In order to compare the new 9 bicyclic compounds, they were split into three groups by their solubility in different solvents (dichloroethane, tetrahydrofuran and chloroform). Then the photoluminescent properties of solutions were investigated. In further research the optical properties of layers formed by drop casting and thermal vacuum deposition methods were studied. It was expected to find a correlation of optical response between all 9 bicyclic compounds, but no similarities were found.

It was determined that optical stability of the layers with No. 1-4 materials formed by thermal vacuum deposition were caused by 2,4-dinitrophenylhydrazon. It seems that during evaporation process impurities stay in crucible and the evaporated molecules are stable and do not break down while the impurities stay in layers formed by drop casting. Compounds No. 7 and 8 differs in H₃C link which cause the increase of optical energy bandgap. Also symmetric compounds (No. 1, 2 and 9) had a tendency to pack similarly in both drop casted and evaporated samples.

In conclusion it was determined that twisting of the molecule in a solvent is caused by the bridges of bicyclic compounds and side groups attached to it. Different bend of the molecules and choice of the substrate define how the layers will form.

Literatūra

- [1] S. Juršėnas. *Organiniai puslaidininkiai*. Vilnius: Vilniaus universitetas, 2008, pp. 1-20.
- [2] M. Kodon. *OLED displays and lighting*. Chichester, United Kingdom: Wiley/IEEE Press, 2017, pp. 222.
- [3] M. Kus, T. Y. Alic, C. Kirbiyik, C. Baslak, K. Kara, and D. A. Kara. Synthesis of Nanoparticles, in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, Elsevier (2018): pp. 407-410.
- [4] W.-Y. Cha *et al.*. Bicyclic Baird-type aromaticity, *Nature Chem.*, **9**, (2017): pp. 1243–1248.
- [5] S.-J. Zou, Y. Shen, F.-M. Xie, J.-D. Chen, Y.-Q. Li, and J.-X. Tang. Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays, *Mater. Chem. Front.*, **4**, (2020): pp. 788–820.
- [6] B. Geffroy, P. le Roy, and C. Prat. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies, *Polym. Int.*, **55**, (Jun. 2006): pp. 572–582.
- [7] V. K. Khanna. *Fundamentals of Solid-State Lighting: LEDs, OLEDs, and Their Applications in Illumination and Displays*, 0 ed. CRC Press, (2014): pp. 315 – 327.
- [8] J. Anulytė. *Naujų biciklinių karkasinių junginių su kondensuotais heterocikliniais fragmentais elektrinių ir fotoelektrinių savybių tyrimas*. (2019): pp. 32.
- [9] M. Arivazhagan and S. Jeyavijayan. Vibrational spectroscopic, first-order hyperpolarizability and HOMO, LUMO studies of 1,2-dichloro-4-nitrobenzene based on Hartree–Fock and DFT calculations, *Spectrochim. Acta A*, **79**, (Jul. 2011): pp. 376–383.
- [10] S. Juršėnas. *Organinės optoelektronikos prietaisai*. Vilnius: Vilniaus universitetas, (2008): pp. 174.
- [11] A. Moliton and R. C. Hiorns. *Optoelectronics of Molecules and Polymers*. New York, NY: Springer, (2010): pp. 195-197.
- [12] P. Kadziauskas. *Stecheometrijos sąvokos*. Vilnius, (1999): pp. 90.
- [13] H. Favre, W. Powell. *Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, (2013): pp. 1612.
- [14] S. Višniakova. *Pirazolo, 1, 10-fenantrolino kondensuotų su bicikliniais fragmentais, sintezė ir fotofizikinių savybių tyrimas*. Vilnius, (2014): pp. 141.
- [15] V. Laurinavičius. *Organinė ir bioorganinė chemija*. Vilnius: Žiburio leidykla, (2002): pp. 15.
- [16] R. J. Ouellette and J. D. Rawn. *Principles of organic chemistry*. Amsterdam ; Boston: Elsevier, (2015): pp. 133-162.
- [17] L. Stegbauer, K. Schwinghammer, and B. V. Lotsch. A hydrazone-based covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production, *Chem. Sci.*, **5**, (Mar. 2014): pp. 2789–2793.
- [18] B. Shao *et al.*. Solution and Solid-State Emission Toggling of a Photochromic Hydrazone, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, (Oct. 2018): pp. 12323–12327.

- [19] E. Lee. Simulation of the thin-film thickness distribution for an OLED thermal evaporation process, *Vacuum* **83**, (Jan. 2009): pp. 848–852.
- [20] M. Eslamian and F. Soltani-Kordshuli. Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films, *J. Coat. Technol. Res.* **15**, (Mar. 2018): pp. 271–280.
- [21] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, and J. Kočka. Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon, *Phys. Rev. Lett.* **84**, (May 2000): pp. 4946–4949.
- [22] C. R. Ronda, Ed. *Luminescence: from theory to applications*. Weinheim: Wiley-VCH, (2008): pp. 24 – 36, 192 – 197.
- [23] E. Miyamoto, Y. Yamaguchi, and M. Yokoyama. Ionization Potential of Organic Pigment Film by Photoelectron Emission, Electrophotography, *Electrography* **28**, (1989): pp. 364–370.
- [24] J. Nekrasovas, V. Gaidelis, E. Kamarauskas, M. Viliūnas, and V. Jankauskas. Photoemission studies of organic semiconducting materials using open Geiger-Müller counter, *J. Appl. Phys.* **126**, (Jul. 2019): pp. 8.
- [25] E. Han, L. Do, Y. Niidome, and M. Fujihira. Observation of Crystallization of Vapor-deposited TPD Films by AFM and FFM, *Chem. Lett.* **23**, (May 1994): pp. 969–972.
- [26] S.-J. Su, T. Chiba, T. Takeda, and J. Kido. Pyridine-Containing Triphenylbenzene Derivatives with High Electron Mobility for Highly Efficient Phosphorescent OLEDs, *Adv. Mater.* **20**, (Jun. 2008): pp. 2125–2130.
- [27] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri, and J. Madathil. Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* **78**, (Jan. 2001): pp. 544–546.
- [28] M. V. Madhava Rao, Y. Kuin Su, T. S. Huang, and Y.-C. Chen. White Organic Light Emitting Devices Based on Multiple Emissive Nanolayers, *Nano-Micro Lett.* **2**, (Dec. 2010): pp. 242–246.
- [29] B.-C. Wang, J.-C. Chang, H.-C. Tso, H.-F. Hsu, and C.-Y. Cheng. Theoretical investigation the electroluminescence characteristics of pyrene and its derivatives, *J. Mol. Struc-Theochem.* **629**, (Jul. 2003): pp. 11–20.
- [30] M. A. Siddiqi, R. A. Siddiqi, B. Atakan, N. Roth, and H. Lang. Thermal Stability and Sublimation Pressures of Some Ruthenocene Compounds, *Materials*, **3**, (Feb. 2010): pp. 1172–1185.
- [31] B. Myers. Common Solvents Used in Organic Chemistry: Table of Properties, nuoroda: (https://www.organicdivision.org/wp-content/uploads/2016/12/organic_solvents.html), tikrinta: 2020 – 05 – 10.
- [32] D. Vonlanthen, A. Mishchenko, M. Elbing, M. Neuburger, T. Wandlowski, and M. Mayor. Chemically Controlled Conductivity: Torsion-Angle Dependence in a Single-Molecule Biphenyldithiol Junction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, (Nov. 2009): pp. 8886–8890.

- [33] T. Ishida and P. J. Rossky. Solvent Effects on Solute Electronic Structure and Properties: Theoretical Study of a Betaine Dye Molecule in Polar Solvents, *J. Phys. Chem. A*, **105**, (Jan. 2001): pp. 558–565.
- [34] M. A. M. Sarjidan, N. K. Za’Aba, S. H. Basri, S. N. Zaini, M. S. Zaini, and W. H. A. Majid. Blending effect on small molecule based OLED, *Optoelectron. Adv. Mat.*, **7**, (2013): pp. 498 - 501.
- [35] S. Feng *et al.*. A Comparison Study of the Organic Small Molecular Thin Films Prepared by Solution Process and Vacuum Deposition: Roughness, Hydrophilicity, Absorption, Photoluminescence, Density, Mobility, and Electroluminescence, *J. Phys. Chem. C*, **115**, (Jul. 2011): pp. 14278–14284.
- [36] K. Yase *et al.*. Anisotropic Photoluminescence from Alq3 and TPD Films on Solid Substrates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, **280**, (Apr. 1996): pp. 379–384.