

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Cheminės fizikos institutas

Martynas Raškauskas

KONDENSUOTŲ NESIMETRINIŲ AROMATINIŲ AZOTĄ TURINČIŲ HETEROCIKLINIŲ  
JUNGINIŲ ELEKTRINIŲ IR FOTOLEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas  
Optoelektronikos medžiagų ir technologijų  
studijų programa

Studentas

Martynas Raškauskas

Darbo vadovas

prof. Dr. (HP) Kęstutis Arlauskas

Instituto direktorius

prof. Dr (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2019

# Turinys

Įvadas.....	3
1. Literatūros apžvalga .....	4
1.1. Organiniai šviesą emituojantys diodai(OLED).....	4
1.2. OLED veikimo principai.....	5
2. Bandinių paruošimas ir OLED gamybos technologija .....	7
3. Tyrimo metodika .....	10
3.1. Organinio sluoksnio storio matavimas .....	10
3.2. VACH ir elektroliuminescencijos matavimai.....	11
3.3. Liuminescencijos, sugerties spektrų ir jonizacinio potencialo matavimai.....	12
4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....	15
4.1 Fenantrolino dariniai.....	15
4.2. Fenantrolino darinių optinių savybių tyrimas .....	19
4.3. OLED struktūros papildomi sluoksniai .....	25
4.4. Fenantrolino darinių sluoksnių formavimas OLED struktūroje .....	29
Santrauka .....	34
Summary.....	35
6. Literatūros sąrašas .....	36

## Įvadas

Sukonstravus pirmąjį tranzistorių XX a. viduryje, buvo sukurta nauja neorganinės puslaidininkinės elektronikos sritis. Jos plėtra buvo ir yra svarbi tiek informacinių, tiek telekomunikacinių technologijų vystymuisi. Šios puslaidininkinės technologijos plačiai paplito ir dabar yra naudojamos šiuolaikinėje elektronikoje: tranzistoriai, įvairūs jutikliai, saulės elementai ir kt. XXI a. pradžioje siekiant sukurti našesnius prietaisus ir tobulinti technologijas pradėtos plėtoti organinės puslaidininkinės medžiagos. Tai lėmė perversmą elektronikoje [1, 2].

Organinių medžiagų revoliuciją elektronikoje lėmė jų gausa ir galimybės prognozuoti ir sintetinti organines medžiagas su norimomis optinėmis, elektrinėmis ir fotoelektrinėmis savybėmis, nors ir organinių medžiagų struktūra yra labai sudėtinga. Taip pat organinės medžiagos atitinka tarpines puslaidininkinių savybes, tačiau jos priklauso nuo medžiagos legiravimo laipsnio, struktūrinės tinklelės ar krūvininkų sąveikos su aplinka stiprio. Viena pagrindinių organinių medžiagų savybė lėmusi jų platų taikymą elektronikoje, tai - mažesnė jų gamybos kaina [1, 3].

Organinės medžiagos naudojamos naujų technologinių prietaisų gamimui: organiniai plonasluoksniai tranzistoriai, organiniai šviesos diodai, lankstūs organiniai vaizduokliai ir kt. Organinių medžiagų pritaikymą gaminti šioms technologijoms lėmė tai, kad organinių junginių savybės atitinka įprastų puslaidininkinių savybes ir gali būti naudojamos joms pakeisti. Tačiau šių gaminių kokybę ir našumą lemia ne vien tik jų sandara, bet ir organinės medžiagos struktūra bei jos savybės. Būtent dėl struktūros sudėtingumo sunku numatyti, kokias savybes molekulė turės ir kaip elgsis esant skirtingoms sąlygoms [4].

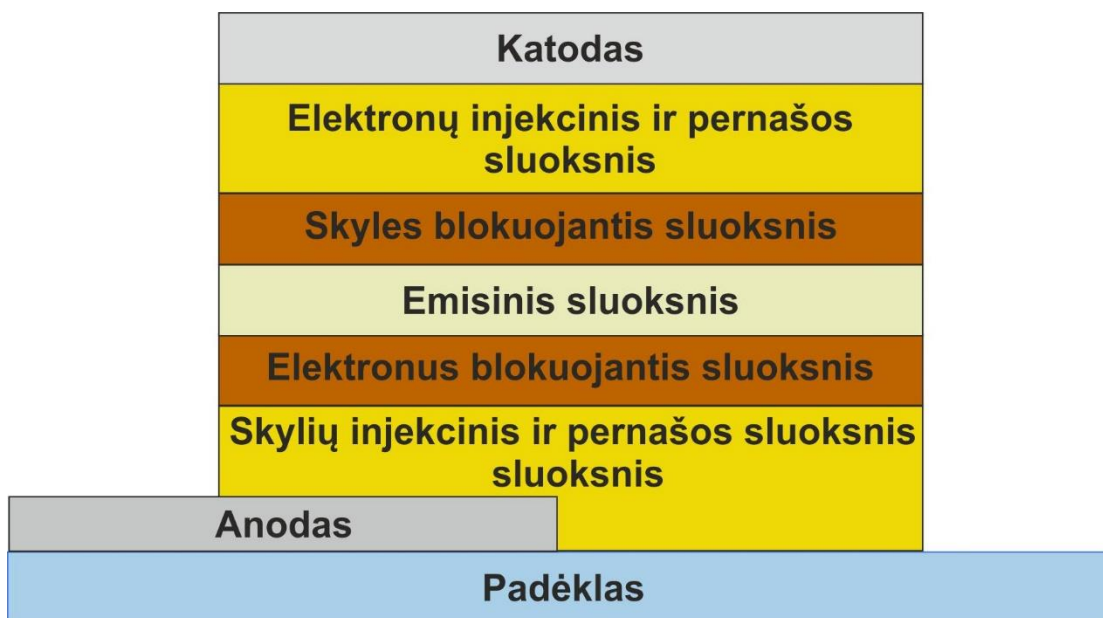
Šio darbo tikslas yra ištirti fotoelektrines bei optines fenontrolino darinių su įvairiomis funkcinėmis grupėmis savybes.

# 1. Literatūros apžvalga

## 1.1. Organiniai šviesą emituojantys diodai(OLED)

Organiniai šviesos diodai (OLED), formuojami naudojant organinius junginius. Šie organiniai junginiai – molekuliniai anglies dariniai - plačiai paplitę Žemėje. Jie gali sudaryti daugybę skirtingų molekulinų struktūrų, jungtis tiek su metalo, fosforo bei kitais dariniais, todėl gali pasižymėti skirtingomis fizikinėmis savybėmis. Organinės medžiagos randamos tiek natūraliai gamtoje, tiek yra sintetinės laboratorijoje. Tai lemia jų platų panaudojimą gaminant įvairių skirtingų sluoksnių organinius šviesos diodus [5].

Formuojant organinį šviesos diodą paprastai tarp anodo ir katodo yra sudaroma keletu organinių sluoksnių sistema (nuo 2 iki 7 sluoksnių). Visas darinys įprastai suformuojamas ant skaidraus padėklo. Tokia daugiasluoksnė šviesos diodo sandara užtikrina injektuojamų skylių ir elektronų pernašą link emisinio sluoksnio ir jų rekombinaciją emisiniame sluoksnyje [3,6].



**1 pav.** Principinė OLED sandara

Gaminant OLED sandarą svarbu pasirinkti tinkamas medžiagas ir jas tinkamai paruošti:

1) **Padėklas:** Dažniausiai naudojama medžiaga padėklui – stiklas. Jis naudojamas, nes turi puikias optines bei mechanines savybes: skaidrus, tvirtas, lygus paviršius, atsparus cheminių medžiagų ir išoriniams poveikiams. Padėklo paruošimas taip pat turi didelę įtaką OLED fizikinėms savybėms todėl ruošiant tinkamą naudojimui padėklą svarbi švara.

2) **Anodas:** Paprastai anodas, kaip ir padėklas, turi būti skaidrus todėl naudojama jau gerai technologiškai įvaldyta medžiaga – indžio alavo oksidas (ITO) [7]. Jis pasižymi dideliu laidumu, atsparumu temperatūrai, skaidrumu ir dideliu išlaisvinimo darbu [8].

3) **Skylių ir elektronų injekciniai sluoksniai:** Siekiant pagerinti krūvininkų injekciją galima naudoti atitinkamus organinius skylių arba elektronų injekcijos sluoksnius su atitinkamai žemu HOMO arba aukštu LUMO energijų lygmeniu [6].

4) **Skylių pernašos sluoksnis:** Siekiant, kad skylių injekcija į šią medžiagą būtų efektyvi, ji turi pasižymėti geru laidumui ir aukštu jonizaciniu potencialu  $I_c$ , bei turi būti termiškai stabili. Be to skylių išlaisvinimo darbas  $\Phi_m$  turi būti suderintas su anodo išlaisvinimo darbu.

5) **Elektronų pernašos ir emituojantis sluoksnis:** Dažniausiai naudojama medžiaga – Alq<sub>3</sub>, tinkanti tiek krūvio pernašai, tiek emisijos sluoksnio gaminimui. Toks emituojančio sluoksnio įterpimas į pernašos sluoksnį padeda užtikrinti eksitonų rekombinaciją spinduliniu būdu.

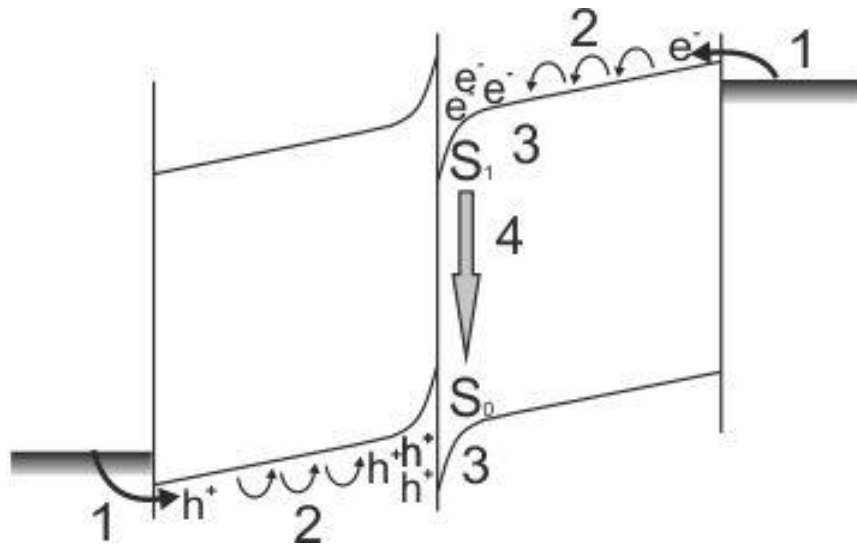
6) **Elektronus ir skyles blokuojantys sluoksniai:** Kadangi krūvininkai yra skirtingų ženklų, jie migruoja ir išplinta aplinkiniuose sluoksniuose. Taigi, siekiant išvengti rekombinacijos ir spinduliavimo ne emisiniame sluoksnyje yra svarbus minimalus sluoksnio storis. Ploni elektronus arba skyles blokuojantys sluoksniai padeda sureguliuoti krūvio pernašą [6].

7) **Katodas:** Dažniausiai naudojami metalai pasižymintys žemu elektronų išlaisvinimo darbu, dideliu laidumu bei atsparumu temperatūrai ir išoriniams poveikiams.

## 1.2. OLED veikimo principai

Organinės molekulės yra laidžios elektros srovei, dėl delokalizuotų  $\pi$  elektronų sistemų, kurios lemia medžiagos optines ir elektrines savybes. Aukščiausia užimta ir žemiausia laisva molekulinė orbitalė (HOMO ir LUMO, atitinkamai) organiniuose puslaidininkiuose atitinka valentinę ir laidumo juostas neorganiniuose puslaidininkiuose. Taigi, elektroniniai vyksmai OLED yra panašūs į vyksmus neorganiniuose šviesos dioduose (LED) [4].

Aprašant OLED veikimo principą galima naudotis supaprastinta dviejų sluoksnių organinio šviesos diodo schema, kuri sudaryta iš laidaus ir emituojančio sluoksnių. Prijungus įtampą prie OLED (teigiamą potencialą prie anodo ir neigiamą prie katodo), vyks skylių ir elektronų injekcija iš skirtingų elektrodų ir, tam tikra tvarka vyks krūvininkų pernaša į emisinį sluoksnį. Elektronai ir skylės dreifuoja iš priešingų elektrodų į heterosandūros sritį, kur yra lokalizuojami ir surišami į eksitonus [6]. Eksitonų formavimasis ir spindulinė bei nespindulinė rekombinacija vyksta emisiniame sluoksnyje, kur krūvininkai yra pagauti potencinėje duobėje. Dalis čia rekombinuojančių krūvininkų išspinduliuoja šviesą [1]. Spinduliuotės bangos ilgis priklauso nuo medžiagos HOMO ir LUMO energijų skirtumų.



**2 pav.** Dviejų sluoksnių OLED veikimo schema [1].

Taigi pagal 2 pav. galima išskirti kelis procesus būtinus OLED veikimui:

1) **krūvininkų injektija:** elektronų injektija iš katodo medžiagos (dažniausiai – Al). ITO medžiaga naudojama skylių injektijai. Skylių ir elektronų injektija vyksta per trikampi energijos barjerą [1].

2) **krūvininkų pernaša:** šiam procesui įtaką daro išorinis ir vidinis elektriniai laukai. Heterosandūra susidariusi organinių sluoksnių sąlyčio taške pagerina krūvininkų injektiją ir tuo pačiu sureguliuoja krūvio pernašą emisiniame sluoksnyje [9].

3) **krūvininkų surišimas į eksitonus:** eksitonų sukūrimą lemia injektuotų, perneštų ir lokalizuotų krūvininkų tankis emisiniame sluoksnyje [6].

4) **eksitonų rekombinacija:** krūvininkai susirišę į eksitoninę būseną, rekombinuoja išspinduliuodami energiją (Elektroluminesencija - EL). Rekombinacijos sparta tiesiogiai priklauso nuo elektronų ir skylių judrių:

$$b_r = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} (\mu_e + \mu_h) [1]. \quad (1)$$

## 2. Bandinių paruošimas ir OLED gamybos technologija

Bandinių paruošimas ir tinkamų technologijų taikymas OLED gamybai yra svarbūs veiksniai stipriai lemiantys gaminamo OLED charakteristikas, todėl svarbu užtikrinti gamybos nuoseklumą ir švarą viso proceso metu. Prilipusios dulkės ar kiti nešvarumai gali sugadinti sandarą.

### 1) Padėklų paruošimas:

a) Pirmiausiai stiklo padėklai nuvalomi su acetonu. Šis tirpiklis reaguoja su organinėmis medžiagomis ir su kitais nešvarumais juos ištirpindamas. Tokiu valymu pašalinami ne visi nešvarumai.

b) Toliau stiklo padėklai valomi ultragarsinėje vonelėje naudojant distiliuotą vandenį, acetoną ir izopropanolį. Padėklai vonelėje plaunami po 10 min. su kiekvienu iš minėtų tirpiklių, o po kiekvieno plovimo yra nusausinami purškiant azoto srautą ant jų. Ultragarso pagalba yra pašalinami stipriai prilipę ar net į padėklą įsiskverbę nešvarumai [10]. Taigi, po visų šių procedūrų padėklai yra paruošti tolesniam bandinio gaminimui.

### 2) Sluoksnių formavimo technologijos:

Aprašant OLED sandarą buvo minėta, kad organiniai elektronikos prietaisai kuriami formuojant daug skirtingų organinių sluoksnių. Taip suformuoto prietaiso sandara leidžia atskirti atliekamas funkcijas į skirtingus sluoksnius, taip pagerinant prietaiso charakteristikas: krūvininkų injekciją, pernašą, rekombinaciją ir t.t. Tam užtikrinti yra naudojamos skirtingos organinių sluoksnių formavimo technologijos.

a) Pirmiausia darome prielaidą, kad formuojamas sluoksnis turi būti su kuo mažesniu priemaišų skaičiumi ir naudojama technologija neturi pakeisti naudojamos medžiagos molekulinės struktūros bei jau esamų sluoksnių.

b) Pasirenkame sluoksnių formavimo technologiją:

i) Terminio garinimo vakume technologija: ši technologija netinkama norint suformuoti didelio ploto sluoksnius, nes garinimo procesas vyksta vakuume po gaubtu, kurio plotis yra ribotas ir sluoksnių augimo greitis – gana nedidelis. Tačiau ši technologija leidžia lėtą sluoksnių formavimą, kurį lengviau kontroliuoti, dėl ko galime užsiauginti reikiamą sluoksnių storį [11].

ii) Sluoksnių formavimas iš tirpalo (drop-casting): tirpalas tiesiog lašinamas ant bandinio ir jam džiūnant suformuojamas sluoksnis. Taip pat siekiant geresnio tolygumo užlietą sluoksnį galima nubraukti lygiu aštriu daiktu. Ši technika tinka storiems sluoksniams gauti (> 100 nm).

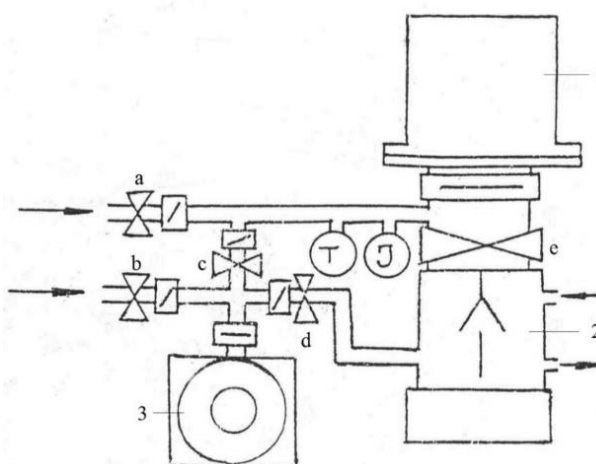
iii) Sluoksnių liejimas centrifuguojant (spin-coating): tinka tolydiems, bei norimo storio sluoksniams gauti. Tirpalas lašinamas ant besisukančio stalelio, o keičiant tirpalo koncentraciją ir klampą, temperatūrą ir sukimosi greitį – reguliuojami sluoksnių parametrai.

### 3) Organinių sluoksnių formavimas:

a) Sluoksniu formavimas terminio garinimo vakuume metodu:

Vakuuminės aparatūros veikimas:

- Pirmiausia siurbiamas oras iš po gaubto (1) su rotaciniu siurbliu (2) iki tam tikros ribos (pirminis vakuumas).
- Tada perjungus aparatūros režimą iš IIB į BB (antrinis vakuumas) galima įjungti difuzinį siurblių (3). Difuzinio siurblio vidus užpildytas alyva, kuri yra kaitinama, todėl reikalingas aušinamas vandeniui. Taip pat paliekame rotacinį siurblių siurbti orą iš difuzinio siurblio. Taip darome tam, kad difuzinis siurblys būtų papildomai aušinamas rotacinio siurblio pagalba.
- Rotacinis ir difuzinis siurbliai yra valdomi sklendėmis ir elektromagnetiniais vožtuvais.



**3 pav.** Vakuuminės aparatūros schema: 1 – gaubtas, po kuriuo vyksta medžiagų garinimas, 2 – difuzinis siurblys, 3 – rotacinis siurblys, a, b, c ir d pažymėti elektromagnetiniai vakuuminiai vožtuvai.

Garinimas:

- Pirmiausia, prieš pradėdant garinti sluoksnius taip pat svarbu tinkamai paruošti naudojamą aparatūrą darbui. Ją būtina išvalyti naudojant tirpiklį, nes prieš tai garintos medžiagos dalelės prikimba beveik prie visų po gaubtu esančių dalių, ir garinant naują sluoksnį jos gali prikibti prie bandinio ir pakeisti jo elektrines savybes.
- Toliau, paruošus aparatūrą darbui, garinama organinė medžiaga specialiu šaukšteliu dedama į stiklinį tiglį. Tiglis yra įstatomas į iš Volframo vielos suformuotą kaitinimo elementą. Padėklai padedami ant specialių laikiklių. Uždaromas gaubtas.
- Kai medžiaga ir padėklai jau savo vietose, po gaubtu sukuriama apie  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  torr eilės vakuumas, kuris jau tinkamas organinių medžiagų garinimui. Aukštas vakuumas kontroliuojamas jonizacine lempa.
- Išjungus jonizacinę lempą, įjungiamas volframo vielos kaitinimui reikalingas srovės šaltinis ir pasirenkama atitinkama garinimo srovė, kuri atitinka tam tikrą temperatūrą. Volframo vielai įkaitus iki pasirinktos temperatūros prasideda garavimo procesas.



- Stebint garavimo procesą užsirašoma, kada įvyko medžiagos sublimacija, kada baigiamas garinimas, nes šiuos duomenis galima panaudoti skaičiuojant garavimo greitį.

- Katodo garinimui pritaikoma ta pati technologija ir aparatūra. Skirtumas tas, kad po bandiniu yra padedama speciali kaukė, kurioje yra iškirptos elektrodų formos.

b) Organinių sluoksnių formavimas liejimo iš tirpalo būdu:

Paruošiami organinių medžiagų tirpalai iš kurių bus liejami sluoksniai:

- Pirmiausia pasiskaičiuojame kiek reikės medžiagos ir tirpiklio tam tikrai tirpalo koncentracijai. Šiame darbe darytų tirpalų koncentracijos sluoksnių liejimui 15 – 20 mg/ml.

- Tada paruošiami buteliukai, jie pasveriami tušti prieš dedant medžiagą. Nuvalomas šaukštelis kiekvieną kartą dedant kitą medžiagą. Įdėjus medžiagos į buteliuką jis vėl pasveriamas, taip kartojama tol kol įdedamas paskaičiuotas kiekis medžiagos.

- Naudojant sugraduotą pipetę į buteliukus įpilamas paskaičiuotas kiekis tirpiklio.

- Toliau siekiant pagerinti medžiagų tirpumą, buteliukai su tirpalais dedami į ultragarsinę vonelę 10 – 30 min. Jei medžiagos vis dar neištirpo, buteliukai yra kaitinami ant krosnelės 80°C temperatūroje 10 min. Galiausiai tirpalai paliekami atvėsti.

Sluoksnių liejimas iš paruoštų tirpalų:

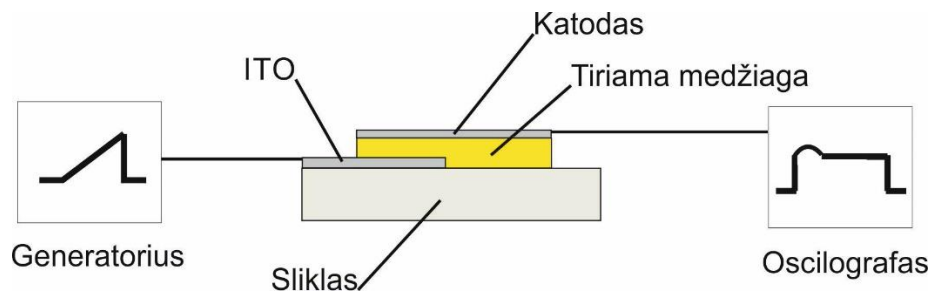
- Formuojant sluoksnius liejimo iš tirpalo metodu, dedame paruošta stikliuką ant Petril lėkštės traukos spintoje. Naudodami pipetę paimame reikiamą kiekį tirpalo ir lašiname ant stikliuko tol kol jis visas pasidengia tirpalu. Svarbu kad tirpalo paviršiaus įtempimas laikytų jį ant stikliuko ir neišbėgtų per kraštus. Bandinys paliekamas kelioms minutėms, kol išgaruos tirpiklis ir susiformuos organinės medžiagos sluoksnis.

- Formuojant sluoksnius liejimo centrifuguojant metodu dedame paruoštą stikliuką į programuojamo apsisukimų dažnio sluoksnių liejimo iš tirpalų įrenginį (ang. „Spincoater“). Parenkami tinkami parametrai: greičio, pagreičio ir laiko. Vakuuminio siurblio pagalba bandinys prisiurbiamas prie besisukančios aparatūros dalies. Naudodami pipetę paimame reikiamą kiekį tirpalo ir lašiname ant stikliuko tol, kol jis visas pasidengia tirpalu. Uždarome gaubtą ir įjungiamo aparatūrą. Tirpalo perteklius dėl centrifuginės jėgos ištaškomas į šonus, o tirpalui garuojant padėklas pasidengia plonu medžiagos sluoksniu.

### 3. Tyrimo metodika

#### 3.1. Organinio sluoksnio storio matavimas

Bandinių sluoksnio storio matavimai buvo atlikti taikant CELIV (*angl.* Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) metodą.



**4 pav.** Tiriama sluoksnio principinė matavimo schema

1) Bandinį į matavimo schemą jungiame atgaline kryptimi, t.y. prie katodo jungiame generatorių, o prie ITO – oscilografą.

2) Sureguliuojame ir paruošiame darbui generatorių ir oscilografą. Generatoriuje nustatome ir paduodame trikampį įtampos signalą, kaip pavaizduota schemoje.

3) Oscilografo ekrane turime matyti srovės atsaką į paduodamą įtampos impulsą.

4) Užsirašoma oscilografo ekrane užfiksuota bandinio įtampa.

5) Apskaičiuojamas bandinio storis:

a) Bandinyje sukauptas krūvis:

$$Q = C_b \cdot U \quad (2)$$

Čia  $C_b$  yra pastovi bandinio talpa.

Įtampos kitimo greitis:

$$A = \frac{U}{t} \quad (3)$$

b) Toliau į srovės stiprio išraišką įrašome (2) formulę:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(C_b \cdot U)}{dt} = U \frac{dC_b}{dt} + C_b \frac{dU}{dt} \quad (4)$$

c) Kadangi bandinio talpa nekinta tai (4) lygties pirmasis dėmuo yra lygus 0, o antrąjį dėmenį supaprastiname naudodamiesi (3) formule, tada:

$$I = C_b A \quad (5)$$

d) Sulyginame (5) srovės stiprio išraišką su Omo dėsnium:

$$I = \frac{U}{R_{ap}} = C_b A \quad (6)$$

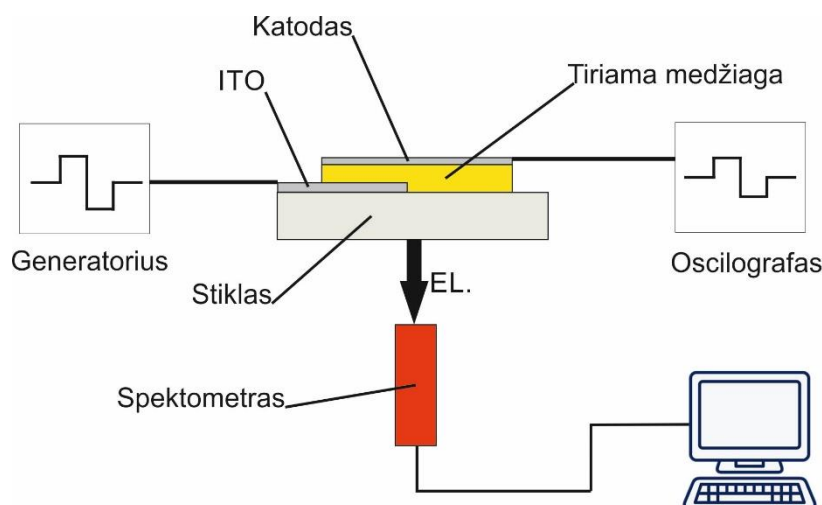
e) Iš (6) formulės išsireiškiame talpą  $C_b$  ir priliginame plokščiojo kondensatoriaus talpos formulei:

$$C_b = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} = \frac{UA}{R_{ap}} \quad (7)$$

f) Iš (7) formulės išsireiškiame bandinio storį  $d$ :

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S A R_{ap}}{U} \quad (8)$$

### 3.2. VACH ir elektroliuminescencijos matavimai



**5 pav.** VACH ir EL matavimo principinė schema

1) Bandinį į matavimo schemą jungiame tiesiogine kryptimi, t.y. prie katodo jungiame oscilografą, o prie ITO „+“ generatorių.

2) Į bandinį padavus stačiakampį įtampos impulsą, pradedama krūvininkų injekcija. Didinant įtampą, didėja į bandinį injektuojamų krūvininkų kiekis, dėl to didėja tikimybė krūvininkams rekombinuoti spinduliniu būdu, t.y. bus didesnė tikimybė vykti elektoliuminescijai.

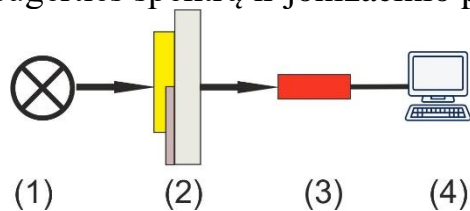
3) Elektroliuminescencija užfiksuojama nukreipus spektrometro „AvaSpec-2048“ detektoriaus galą ties šviečiančiu elektrodu.

4) Gauti duomenys apdorojami kompiuteriu.

5) Taip pat oscilografo ekrane užfiksuojama bandinio įtampa.

6) Nubraižoma srovės priklausomybė nuo generatoriaus įtampos (VACH).

### 3.3. Liuminescencijos, sugerties spektrų ir jonizacinio potencialo matavimai



**6 pav.** Bandinio fotoluminescencijos ir šviesos sugerties spektrų principinė matavimo schema

#### **Bandinio fotoluminescencijos matavimo eiga:**

- 1) Šviesos šaltiniu (1), kurio bangos ilgi 370 nm, apšviečiamas bandinys (2);
- 2) Šviesos šaltinis sužadina tiriamą medžiagą;
- 3) Bandinio (2) atsakas registruojamas spektrometru „AvaSpec-2048“ (3);
- 4) Gauti duomenys apdorojami kompiuteriu (4).

#### **Šviesos sugerties matavimo eiga:**

1) Šviesos šaltinio modulis „AvaLight-DHc“ (1), kuriame yra du šviesos šaltiniai, tai deuterio ir halogeninė lempa, kurios skirtos matuoti skirtingoms šviesos spektro dalims. Šviesos šaltinio skleidžiama šviesa krinta į bandinį (bandinys sudarytas iš tiriamo sluoksnio, ITO ir stiklo padėklo (2).

2) Dalis šviesos bandinyje absorbuojama.

3) Praėjusi šviesa pro bandinį registruojama šviesolaidiniu spektrometru „AvaSpec-2048“ (3).

4) Gauti duomenys apdorojami kompiuteriu (4).

a) Gauti duomenys apdorojami „OriginPro 9.0“ programa pritaikant Tauc'o atvaizdavimą sugerčiai.

b) Pirmiausiai apskaičiuojama fotonų energija  $E_{fot.}$ ,

$$\frac{1240 \text{ nm}}{\lambda} = hv \quad (9)$$

c) Tada apskaičiuojamas sugerties koeficientas  $\alpha$ , kuriame  $d$  – sluoksnio storis ir padauginamas iš fotonų energijos  $E_{fot}$  ir tada iš gautos reikšmės ištraukiama šaknis (Tauc'o atvaizdavimas):

$$\left(\frac{ABS \text{ sant. vnt.}}{d} hv\right)^{0,5} = (\alpha hv)^{0,5} \quad (10)$$

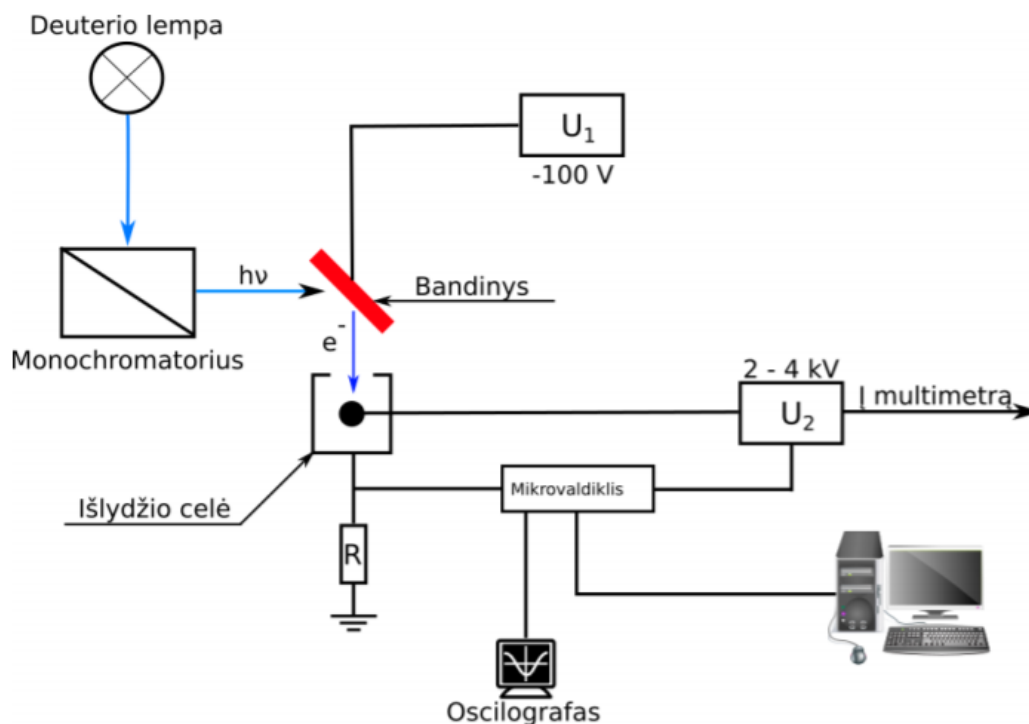
d) Apskaičiuoti duomenys pagal (8) ir (9) formulių reikšmes atitinkamai atidedamos abscisių ir ordinačių ašyse. Gaunamas sugerties grafikas.

Tauc'o atvaizdavimas sugerčiai apibūdina optines medžiagos savybes, t.y. draustinę energijos tarpą tiek organiniuose, tiek neorganiniuose netvarkiuose puslaidininkiuose. Žinant draudžiamo tarpo energiją ir išmatavus sluoksnio fotojonizacijos slenksčio energiją, galima nustatyti HOMO ir LUMO lygmenis [12].

### Elektronų fotoemisijos ore matavimas:

Jonizacinijos potencialas (JP) nustatomas elektronų fotoemisijos ore metodu. Matavimo metu nustatoma, kokios reikia energijos  $E_{th}$ , kad elektronas būtų išlaisvintas iš sluoksnio paviršiaus.

Medžiagos jonizacijos potencialo matavimai atliekami ore, bandinį apšviečiant deuterio lempa, fiksuotos energijos šviesa (7 pav.). Bandinys įelektrinamas  $-100\text{ V}$  įtampa tam, kad fotonų išmušti fotoelektronai judėtų link priešais bandinį stovinčią išlydžio celę, kurią pasiekęs elektronas ten sukelia krūvininkų dauginimosi griūtį ir į stiprintuvą (mikrovaldiklio dalis) patenka įtampos impulsas



7 pav. Jonizacijos potencialo blokinė matavimo schema

Fiksuojant potencialo kitimo vertes, traukiant šaknį iš jų ir aproksimuojant tiesę (4.1 pav.) iki susikirtimo su abscisių ašimi, kur gaunama  $E_{th}$  vertė, atitinkanti jonizacijos potencialą.

JP matavimui paruošiamas sluoksnis:

- 1) Paruošiamas tiriamos medžiagos tirpalas tetrahidrofurano (*trump.* THF) tirpale.
- 2) Ant aliuminio folijos, dengtos polimeru, lašinamas paruoštas tirpalas.
- 3) Tada aliuminio folija su tirama medžiaga kaitinama 10 min iki  $60^{\circ}\text{C}$ , įkaitintoje krosnelėje.
- 4) Bandinys įelektrinamas ir apšviečiamas šviesa, tolygiai keičiant jos bangos ilgį.
- 5) Elektronų išlaisvinimo kvantinis našumas  $I^n$  tiesiškai priklauso nuo ant bandinio krentančių fotonų energijos  $h\nu$ . Ši priklausomybė gali būti aprašoma taip:

$$I^n = A(h\nu - E_{th}), \quad (11)$$

Čia  $A$  yra elektrono išlaisvinimo darbas,  $h\nu$  - krentančio į bandinį fotono energija,  $E_{th}$  – išorinio fotoefekto slenkstis,  $n = 0, 5$ .

6) Matuojamas teigiamo kontakto potencialo kitimas, kadangi elektronų išlaisvinimo kvantinis našumas, tuo pačiu ir fotosrovė  $I^n$  yra proporcinga to potencialo kitimo spartai:

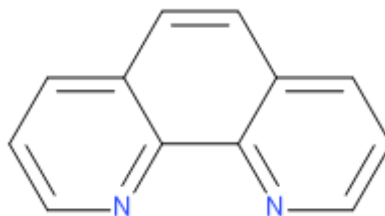
$$I^n \sim \left( \frac{\Delta U}{\Delta t} \right), \quad (12)$$

7) Gautus rezultatus pavaizduojame Dekarto koordinatų sistemoje ir tiesiškai aproksimuojame iki susikirtimo su abscisių ašimi. Susikirtimo taškas atitinka ieškomą HOMO lygmens energiją.

## 4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

### 4.1 Fenantrolino dariniai

Šiame darbe buvo tirti fenantrolino darniai su prijungtomis šifo bazėmis, antrahinono ir kitais dariniais. 7 pav. pavaizduota fenantrolino molekulė be papildomų pakaitų.



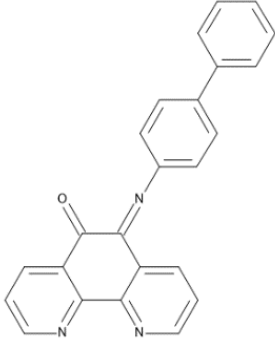
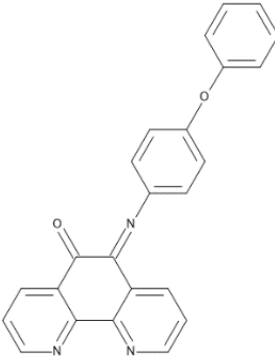
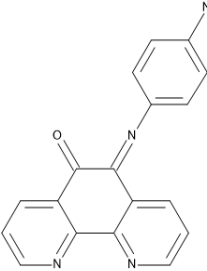
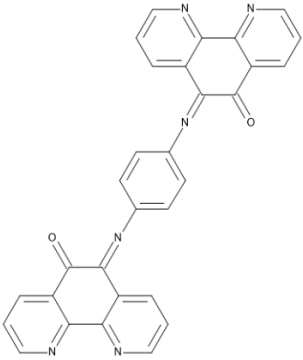
**7 pav.** Fenantrolino molekulė

Fenantrolinas yra heterociklinis organinis junginys. Šie dariniai yra termiškai ir oksidaciškai stabilūs, o jų sugerties ir liuminescencijos savybės keičiasi priklausomai nuo molekulinės grandinės sudėtingumo. Fenantrolino dariniai yra naudojami vaistų gamyboje, metalų detekcijai, taip pat ir daugiasluoksniuose OLED sandarose, emisinių ir krūvio pernašos sluoksnių formavimui [23].

Tiriamos medžiagos suskirstytos į atskiras grupes, A, B ir C, pagal prie fenantrolino molekulės per šifo bazę prijungtas funkcines grupes. Šių medžiagų struktūros, molinės masės ir garavimo temperatūros pavaizduotos 1, 2 ir 3 lentelėse:

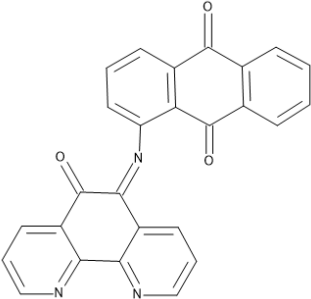
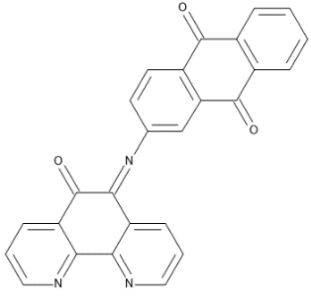
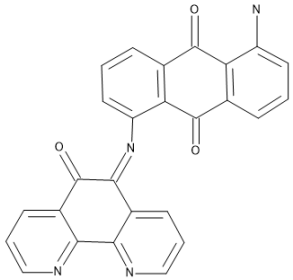
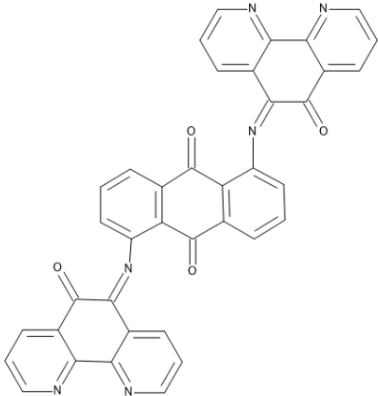
- 1 lentelėje pavaizduoti fenantrolino dariniai turi per šifo bazę prijungtus papildomus darinius: A1 medžiaga turi 4-aminobifenilas grupę, A2 medžiaga turi fenoksianiliną, A3 medžiaga – p-fenilendiaminą ir A4 medžiaga turi dvi fenantrolino molekules sujungtas per dvi šifo bazes jungiančias p-fenilendiaminą.
- 2 lentelėje B1 medžiaga turi prijungtą 1-aminoantrahinono pakaitą, B2 medžiaga turi 2-aminoantrahinono pakaitą, B3 - turi 1,5-diaminoantrahinono pakaitą, o B4 medžiaga turi dvi fenantrolino molekules sujungtas 1,5-diaminoantrahinono grupe.
- 3 lentelėje C1 medžiaga turi 2-aminopirimidino funkcinę grupę, C2 medžiaga - o-fenilendiamino grupę, C3 medžiaga turi 4-etilanilino ir C4 – turi o-nitroanilino pakaitą.

**1 lentelė** A grupės medžiagų struktūros ir prijungtų pakaitų pavadinimai, molinės masės ir garavimo temperatūros

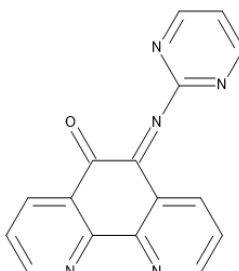
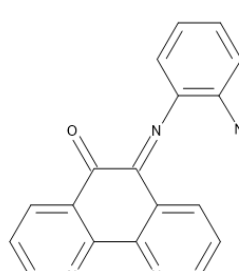
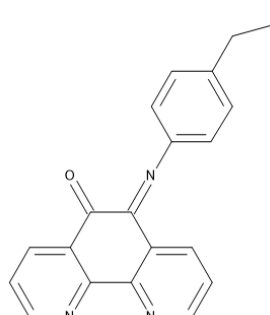
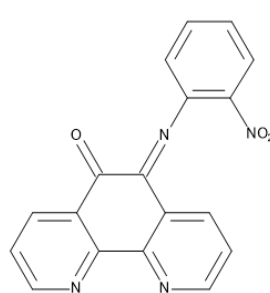
Nr.	Struktūra	Molinė masė, g/mol	T <sub>garavimo</sub> , °C
A1	<p><b>4-aminobifenilas</b></p> 	361	96
A2	<p><b>fenoksianilinas</b></p> 	377	105
A3	<p><b>p-fenilendiaminas</b></p> 	300	-
A4	<p><b>p-fenilendiaminas</b></p> 	492	180



**2 lentelė** B grupės medžiagų struktūros ir prijungtų pakaitų pavadinimai, molinės masės ir garavimo temperatūros

Nr.	Struktūra	Molinė masė, g/mol	T <sub>garavimo</sub> , °C
B1	<p><b>1-aminoantrahinonas</b></p> 	415	120
B2	<p><b>2-aminoantrahinonas</b></p> 	415	-
B3	<p><b>1,5-diaminoantrahinonas</b></p> 	430	125
B4	<p><b>1,5-diaminoantrahinonas</b></p> 	622	194

**3** Ietelē C grupēs medžiagu struktūras ir prijungtų pakaitų pavadinimai, molinės masės ir garavimo temperatūras.

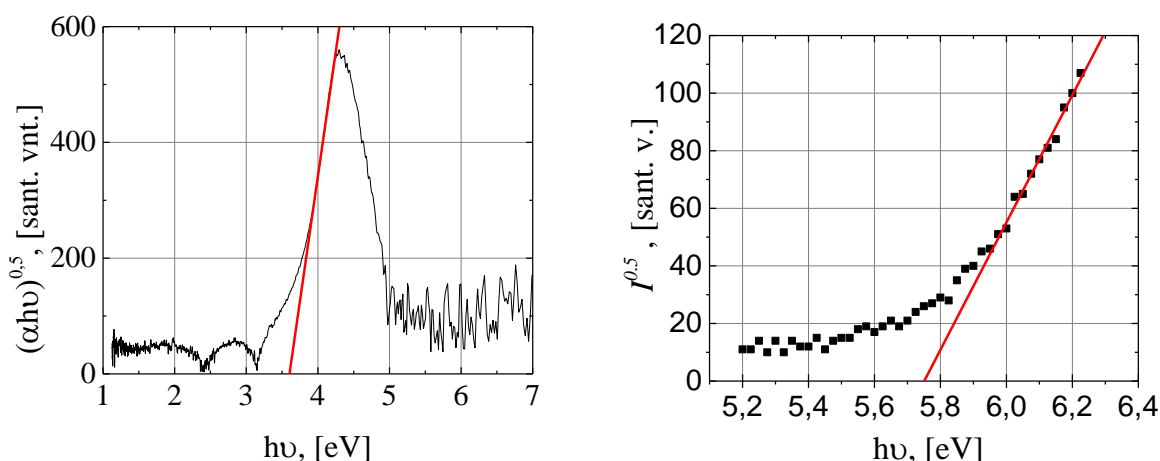
Nr.	Struktūra	Molinė masė, g/mol	T <sub>garavimo</sub> , °C
C1	<p><b>2-aminopirimidinas</b></p> 	287	55
C2	<p><b>o-fenilendiaminas</b></p> 	300	70
C3	<p><b>4-etilanilinas</b></p> 	313	70
C4	<p><b>o-nitroanilinas</b></p> 	330	75

## 4.2. Fenantrolino darinių optinių savybių tyrimas

Pirmiausia charakterizuojant organines medžiagas svarbu išmatuoti jų energetines vertes, t.y. HOMO (*angl. Highest Occupied Molecular Orbital*) ir LUMO (*angl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) energijų lygmenis. Tam atlikti jonizacinio potencialo matavimai su paruoštais tiriamų fenantrolino darinių tirpalais bei tirti tų pačių medžiagų sugerties spektrai.

Jonizacinio potencialo metu nustatomas HOMO lygmens energija. Fotosrovės priklausomybė nuo fotono energijos atvaizduojama pagal tyrimų metodikoje aprašytus skaičiavimus. Gautos priklausomybės tiesiškai aproksimuojamos ir nustatoma energijos reikšmė, kur tiesė kerta abscisių ašį 8 pav.

Pasidarius vienasluoksnius bandinius su tiriamais fenantrolino dariniais, atliekami šių organinių medžiagų sugerties spektrų matavimai ir atvaizduojami pagal Tauc'o atvaizdavimą 8 pav.



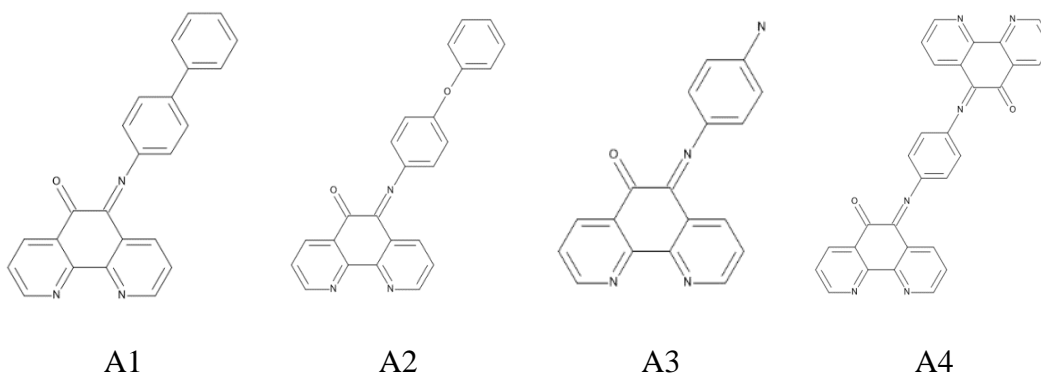
**8 pav.** Fenantrolino darinio sugerties (kairėje) ir jonizacinio potencialo (dešinėje) grafikai

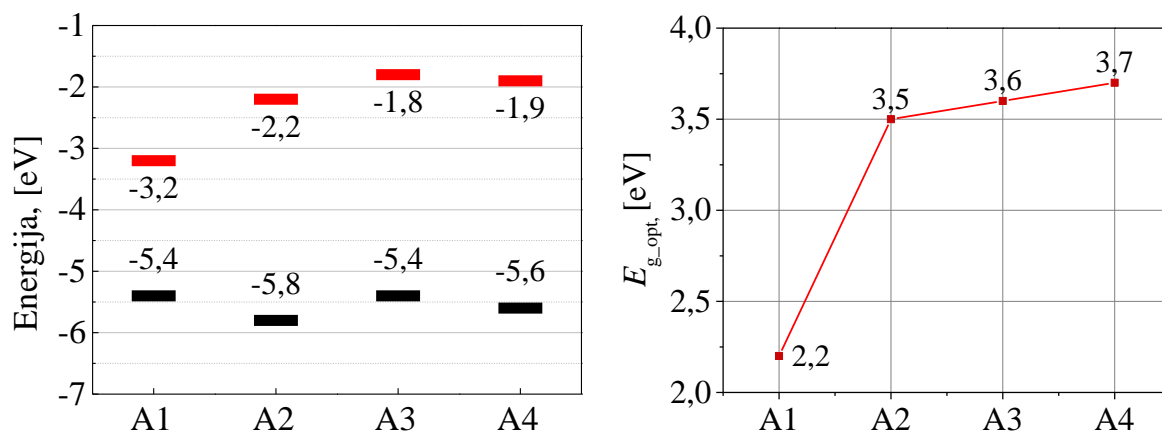
Iš sugerties grafikų galima gauti tiriamos medžiagos draustinę energijų tarpą  $E_{g\_opt}$ . Gautos priklausomybės tiesiškai aproksimuojamos ir nustatoma energijos reikšmė, kur tiesė kerta abscisių ašį. LUMO lygmens energijos vertę gauname iš HOMO lygmens energijos atėmę sugerties spektruose nustatytą  $E_{g\_opt}$  energiją. Visos tirtų fenantrolino darinių LUMO ir HOMO energijų vertės ir optinis draustinis energijų tarpų vertės pateiktos 4 lefelėje.

**4 lentelė** Fenantrolino darinių LUMO, HOMO ir optinių draustinių energijų tarpų vertės

Medžiaga	LUMO, eV	HOMO, eV	$E_{g\_opt}$ , eV
A1	-3,2	-5,4	2,2
A2	-2,2	-5,8	3,5
A3	-1,7	-5,4	3,6
A4	-1,9	-5,6	3,7
B1	-2,3	5,8	3,5
B2	-2,6	-5,5	3
B3	-2,7	-5,7	3
B4	-2,6	-5,8	2,2
C1	-3,1	-5,7	2,3
C2	-2,5	-5,1	2,7
C3	-2,1	-5,4	3,3
C4	-3,1	-5,8	2,7

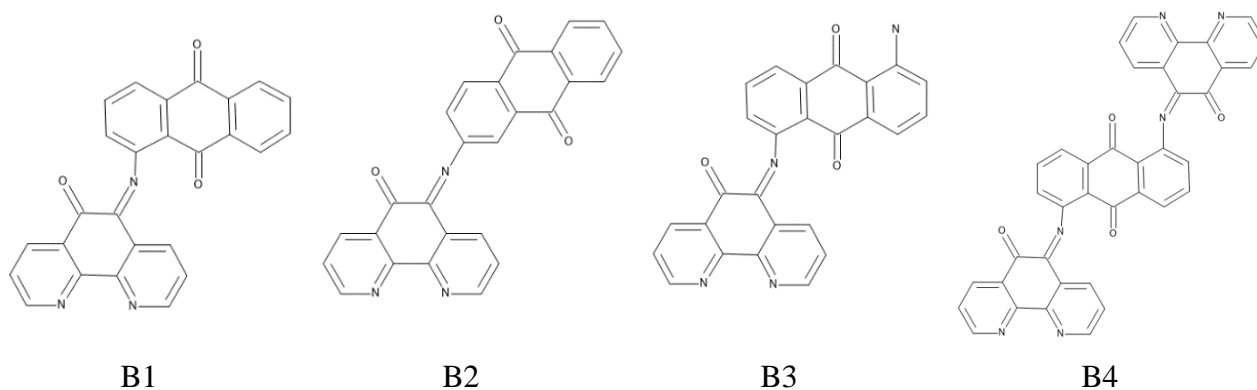
Matyti, kad A grupės medžiagų skirtumai molekulinėse struktūrose lemia pakitimus energijų lygmenyse. Lyginant A1 ir A2 medžiagas (7 ir 8 pav.) matome, kad A1 medžiagoje esantis aminobiphenilas lemia  $E_{g\_opt}$  tarpo sumažėjimą, greičiausiai dėl geresnės elektronų orbitalių konjugacijos. A2 medžiagoje matyt dėl esamos jungties per deguonies atomą, ciklinė konjugacijos struktūra yra nutraukiama, dėl to išauga draustinis energijų tarpas. Taip pat matyti, kad A2, A3 ir A4 medžiagų energijos lygmenų, bei  $E_{g\_opt}$  vertės yra artimos viena kitai, kadangi šiose molekulėse konjugacijos yra panašios. A4 medžiagos atveju turime dvi vienodas elektronų orbitalių sistemas vienoje molekulėje.

**8 pav.** A grupės medžiagų struktūros

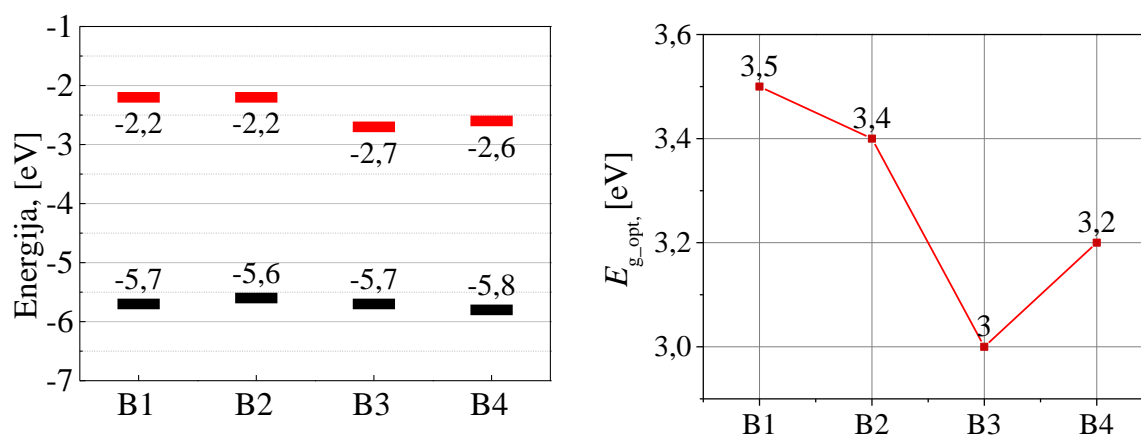


**9 pav.** A grupės fenantrolino darinių energetinė diagrama kairėje ir  $E_{g,opt}$  tarpo kitimas dešinėje.

Lyginant B grupės medžiagų energijos lygmenų vertes, bei skirtumus molekuliniuose struktūrose (9 ir 10 pav.) matyti, kad B1 ir B2 medžiagų atveju aminoantrahinono darinio prijungimas skirtingomis padėtimis prie fenantrolino molekulės lemia HOMO lygmens pokytį. B3 medžiagoje papildomas azoto atomas lemia LUMO lygmens sumažėjimą 0,5 eV. B4 medžiagoje turime dvi vienodas elektronų orbitalių sistemas vienoje molekulėje, dėl to B3 ir B4 medžiagų energijos lygmenų vertės yra artimos.

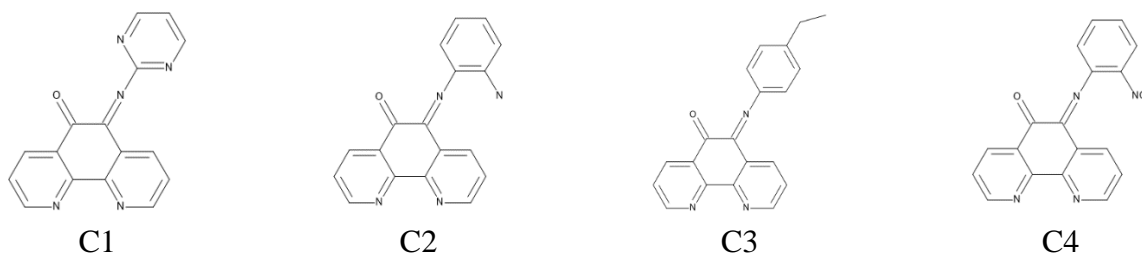


**10 pav.** A grupės medžiagų struktūros

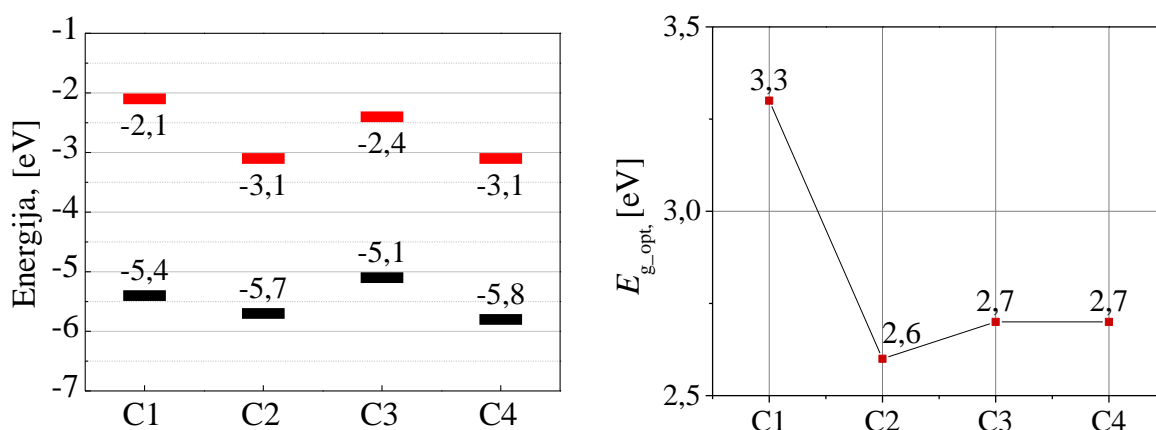


**11 pav.** B grupės fenantrolino darinių energetinė diagrama kairėje ir  $E_{g,opt}$  tarpo kitimas dešinėje.

Lyginant C grupės medžiagų energijos lygmenų vertes, bei skirtumus molekulinėse struktūrose (11 ir 12 pav.) matyti, kad C1 medžiagos draustinis energijų tarpas yra žymiai didesnis nei C2, C3 ir C4 medžiagų. Papildomi du azoto atomai C1 medžiagoje lemia pakitimus bendroje konjuguotoje sistemoje, dėl ko  $E_{g\_opt}$  išauga. C2, C3 ir C4 medžiagų konjuguotosios sistemos yra panašios, dėl to ir  $E_{g\_opt}$  vertės yra artimos viena kitai. Taip pat galima pastebėti, kad lyginant C3 ir C4 medžiagas, C3 medžiagoje esanti etileno uodega lemia tiek HOMO ir LUMO energijų padidėjimą 0,7 eV, nors draudžiamo tarpo energija nepakito.



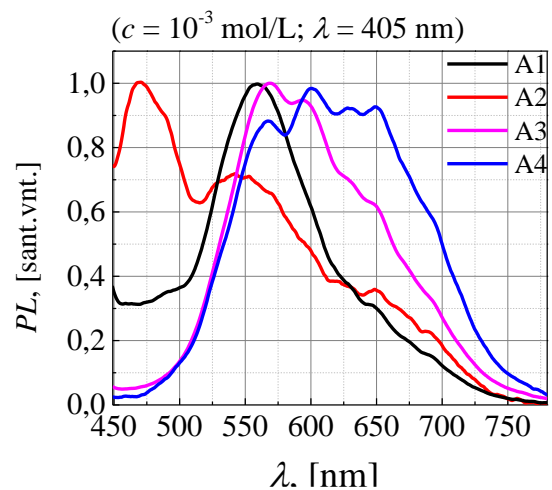
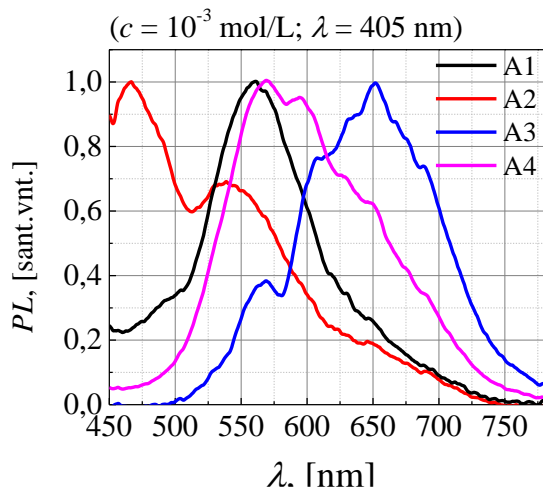
12 pav. A grupės medžiagų struktūros



13 pav. C grupės fenantrolino darinių energetinė diagrama kairėje ir  $E_{g\_opt}$  tarpo kitimas dešinėje.

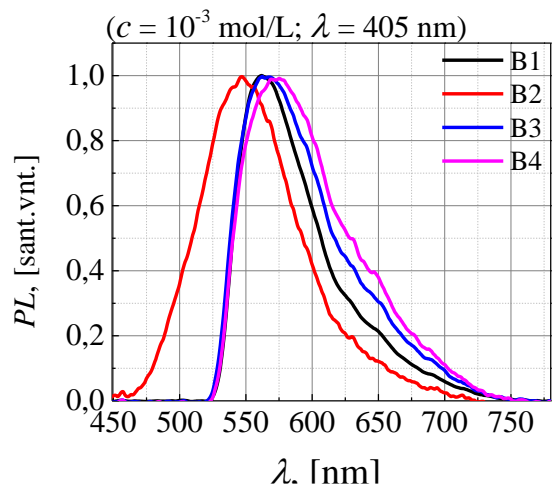
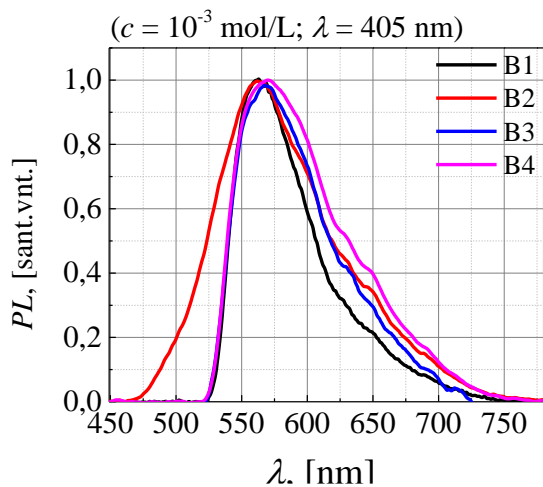
Taip pat atliktas fenantrolino darinių (1-3 lentelės), tirpalų fotoluminescencijos (PL - Photoluminescence) spektrų chloroformo ir metileno chlorido tirpikliuose tyrimas, apšviečiant  $c_{mol} = 0,001$  mol/l koncentracijos tirpalą  $\lambda = 405$  nm bangos ilgio šviesą emituojančiu šviestuku.

A grupės fenantrolino darinių PL spektruose (13 pav.) matyti kad A1, A2 ir A3 medžiagų spektrai skirtinguose tirpikliuose pakito nežymiai. A1 medžiagos atveju PL spektrų pikai nepakito, A2 ir A3 medžiagos spektrai pasislinko 3 nm į raudonų bangų pusę. A4 medžiagos PL spektras turi kelis charakteringus PL spektro pikus ties 566 nm, 605 nm, 628 nm, 650 nm ir 688 nm bangos ilgiais, o metileno chlorido tirpiklyje matome, kad PL spektro smailė ties 566 nm ir 605 nm bangos ilgiu išaugo.



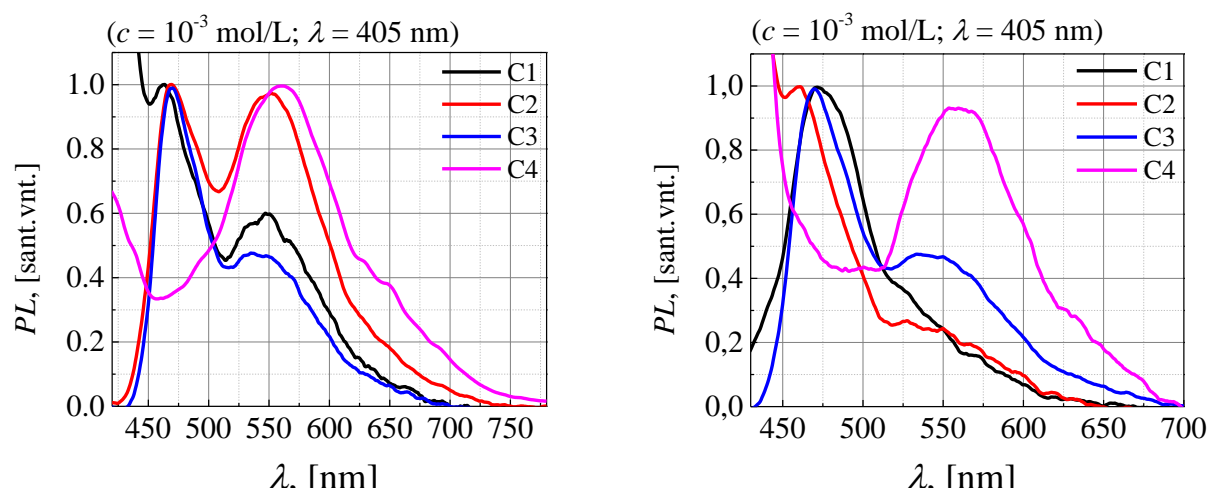
**14 pav.** A grupės fenantrolino darinių tirpalų fotoluminescencijos chloroforme kairėje ir metileno chloride dešinėje.

Lyginant B grupės medžiagų PL spektrus (pav. 14) matyti, B1 ir B4 medžiagų PL spektrų poslinkis metileno chlorido tirpiklyje į raudonų bangų pusę, o B2 ir B3 medžiagų atveju matomas poslinkis į mėlynų bangų pusę. PL spektrų pikai chloroformo tirpiklyje yra ties 561 nm bangos ilgiu B1 ir B2 medžiagoms, B3 ir B4 medžiagų ties 568 nm bangos ilgiu.



**15 pav.** B grupės fenantrolino darinių tirpalų fotoluminescencijos chloroforme kairėje ir metileno chloride dešinėje.

C grupės medžiagos C1, C2 ir C3 turi du charakteringus PL spektrų pikus ties 460nm ir 545 nm bangos ilgiu chloroformo tirpiklyje (pav. 15 kairys grafikas) , o C4 medžiaga PL spektras turi vieną piką ties 560 nm bangos ilgiu.. Taip pat matome C1 ir C3 medžiagų PL spektrų smalių poslinkį į raudonų bangų pusę ir C2 ir C4 medžiagų PL spektrų poslinkį į mėlynų bangų pusę.



**16 pav.** C grupės fenantrolino darinių tirpalų fotoluminescencijos chloroforme kairėje ir metileno chloride dešinėje.

**5 lentelė.** Fenantrolino darinių fotoluminescencijos ir sugerties charakteristikos.

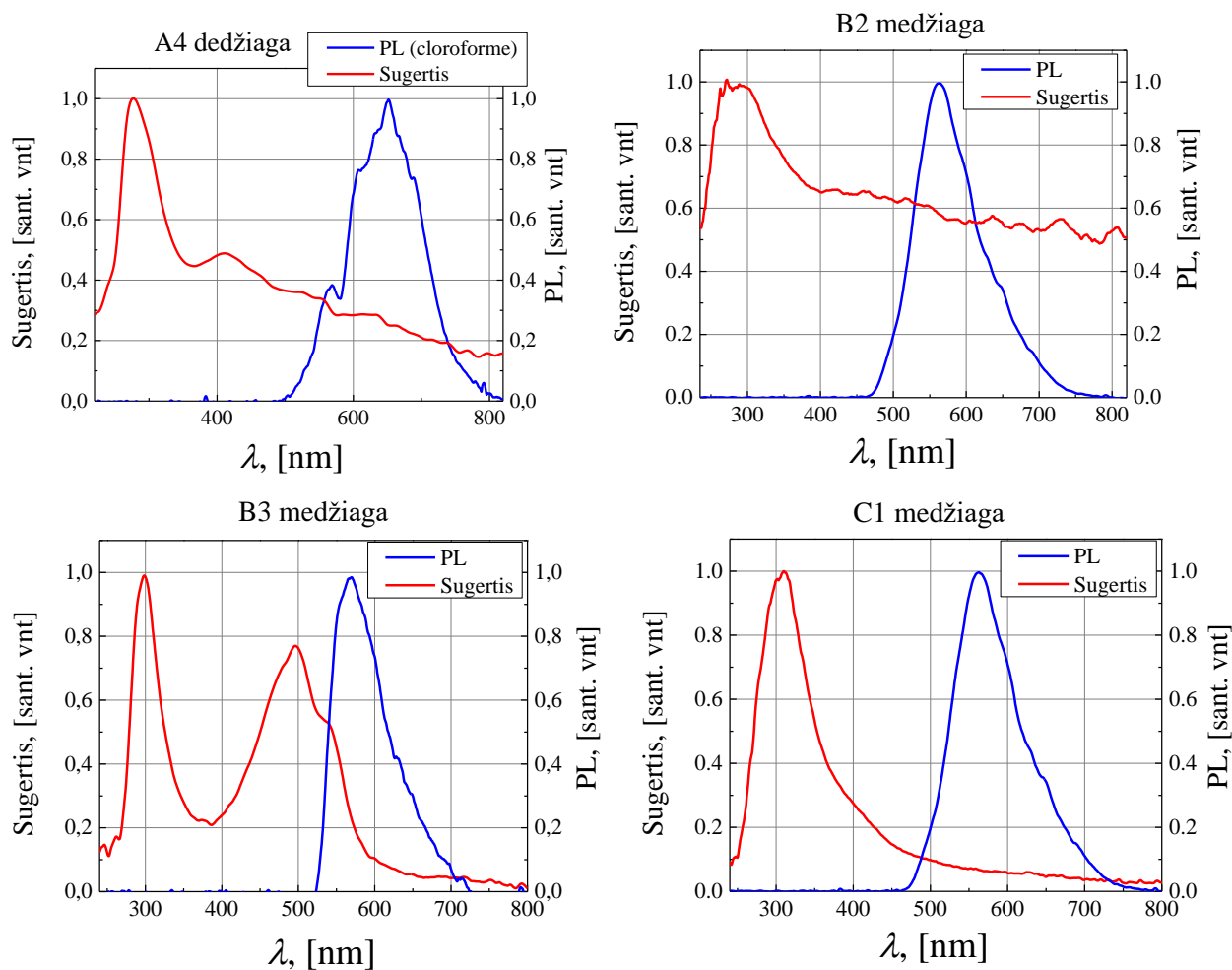
Medžiaga	$\lambda_{\text{tirpalo}}^{\text{PL}}, \text{nm}$ (chloroformas)	$\lambda_{\text{tirpalo}}^{\text{PL}}, \text{nm}$ (metileno chloridas)	$\lambda_{\text{Stuoksnio}}^{\text{Abs}}, \text{nm}$	Paskaičiuotas bangos ilgis, pagal $E_{\text{g\_opt}}$
A1	560	560	307	459
A2	467/540	470/543	288	354
A3	568/593	571/596	283	344
A4	651/569	598/566	280/411	335
B1	561	562	329/510	354
B2	561	546	281	413
B3	568	562	299/497	413
B4	568	573	295/497	563
C1	462/545	471	308	439
C2	468/545	461/542	314/375	459
C3	462/545	471/542	292	376
C4	560	558	299	459

Taip pat buvo tiriama fenantrolino darinių sluoksnių fotoluminescencija. Sluoksniai buvo formuojami terminio garinimo vakuume metodu. Sluoksnių fotoluminescencijos išmatuoti nepavyko, nes naudojamas UV šaltinis užgožia silpną sluoksnių fotoluminescenciją. Taip pat tiriamų medžiagų sluoksnių fotoluminescencija buvo neefektyvi nes naudojamas šviesos šaltinis buvo 405 nm bangos ilgio, o efektyviausia sluoksnių sugertis yra 280 nm – 330 nm bangos ilgių srityje. Taip pat silpną sluoksnių PL galėjo lemti tai, kad formuojant organinius sluoksnius molekulės natūraliai siekia sugulti į mažiausiai energijos reikalaujančia būseną. Tai leidžia molekulėms



sąveikauti mažesniais atstumais, nes jų  $\pi$  orbitalės persikloja, taip sukurdamos mažesnių energijų lygmenis, per kuriuos vykstant krūvininkų rekombinacijai yra emituojama šviesa [2].

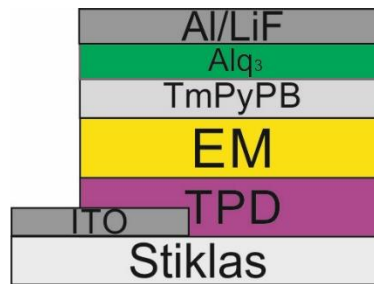
Taip pat palyginti fenantrolino medžiagų sluoksnių sugerties ir tirpalų PL spektrai (16 pav ir 5 lentelė). B grupės medžiagų sugerties spektruose matomi papildomi sugerties pikai, kuriuos galėjo lemti po medžiagų sintetinimo likusios priemaišos. A4 ir B2 medžiagų sugerties spektrai yra išplitę mažesnių energijų srityje, tai rodo priemaišų buvimą arba šviesos šaltinio sklaidą, dėl sluoksnio struktūros. Taip pat matyti, kad pagal suskaičiuotas  $E_{g\_opt}$  tarpo vertes (žr. 5 lentelė) PL spektrų smailės yra stipriai pasislinkusios į raudonų bangų pusę atžvilgiu sugerties spektro maksimumų.



**17 pav.** A4, B2, B3 ir C1 medžiagų sugerties ir PL spektrų palyginimai

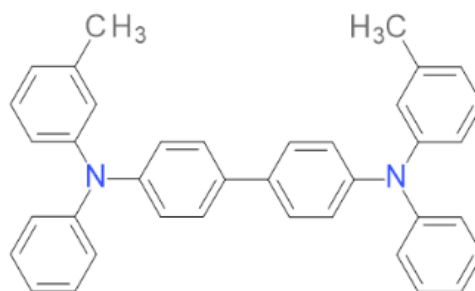
### 4.3. OLED struktūros papildomi sluoksniai

Šiame darbe formuoto organinio šviesą emituojančio prietaiso sandara pavaizduota 18 paveikslėlyje. Ant stiklinio padėklo, su ITO sluoksniu, kuris buvo nuėsdintas iki pusės, buvo garinamas skylių pernašos sluoksnis (SPS), ant SPS užgarinama emisinė tiriamoji medžiaga (ES), skylės blokuojantis sluoksnis (SBS), elektronų pernašos sluoksnis ir plonas LiF sluoksnis (šis garinamas aliuminio adhezijai prie EPS gerinti, bei stabdo aliuminio atomų difuziją į organinį sluoksnį) [14], [26]. Tuomet bandinys perkeliamas ant kitos kaukės ir garinamas aliuminis.



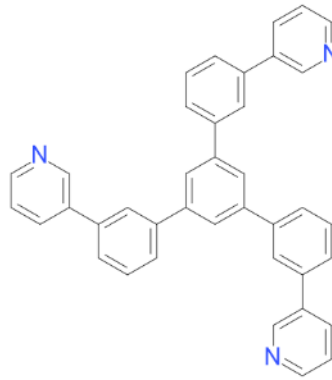
**18 pav.** Šiame darbe naudota OLED sandara

SPS sluoksniui formuoti naudojama TPD medžiaga. Šios medžiagos molekulinė struktūra vaizduojama 18 paveikslėlyje. Organinė medžiaga TPD pasižymi geromis skylių pernašos savybėmis, tačiau ji turi ir trūkumų – laikui bėgant kristalizuojasi ir jos savybės blogėja [16, 27], tačiau TPD yra viena plačiausiai naudojamų skylių pernašos medžiagų šviesą emituojantiems prietaisams. 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. Pavyzdžiui, jeigu turime supaprastintą sistemą, kurią sudaro ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al, tai iš TPD į Alq<sub>3</sub> skylės pereina lengvai, bet elektronai atkeliaujantys iš Alq<sub>3</sub> per TPD nepraeina dėl didelio barjero aukščio. Nustatyta, kad TPD, lyginant su kitomis skylių pernašos medžiagomis, pasižymi  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  krūvininkų judriu [27].



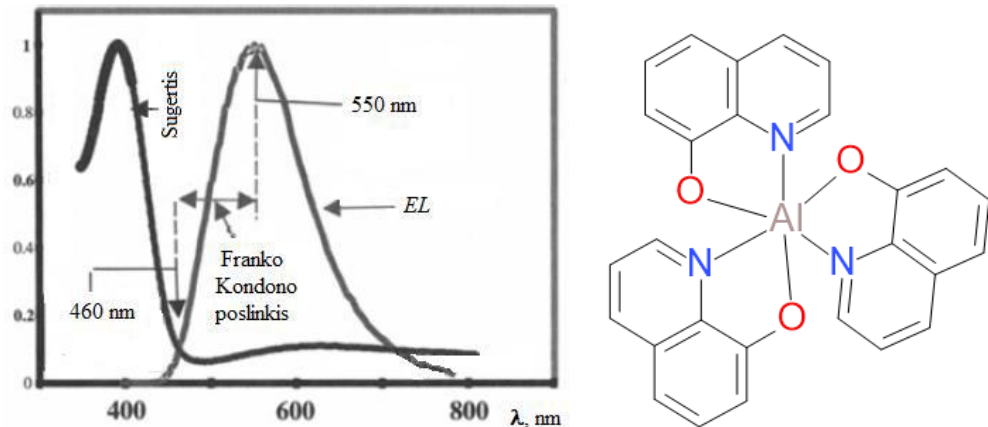
**19 pav.** TPD molekulinė struktūra

Skyles blokuojantis sluoksnis naudojamas šiame darbe aprašomiems OLED buvo TmPyPB, jo molekulinė struktūra vaizduojama 19 paveikslėlyje. Šios medžiagos HOMO energija lygi - 6.68 eV, o LUMO energija atitinka - 2.73 eV. TmPyPB buvo sukurtas skylių blokavimui ir eksitonų izoliavimui emisiniame sluoksnyje. Gaminant organinius šviestukus TmPyPB pagerina tam tikrų sluoksnių savybes. Pavyzdžiui, jeigu sluoksniuose naudojama elektronų pernašos medžiaga Ir(ppy)<sub>3</sub> (Tris (2-phenylpyridinato-C<sub>2</sub>,N) iridis), tai stebima geresnė elektronų pernaša į emisinį sluoksnį [13], [16].



**20 pav.** TmPyPB molekulinė struktūra

Elektronų pernašos sluoksniui naudotas aliuminio trichinolinai ( $\text{Alq}_3$ ), kurio supaprastinta cheminė struktūra pavaizduota 16 pav.  $\text{Alq}_3$  pasižymi geromis elektronų pernašos savybėmis, dėl to tapo vienu populiariausių OLED gamyboje.  $\text{Alq}_3$  turi stabilią molekulinę struktūrą (chelatą), kurios centre yra Al jonas.  $\text{Alq}_3$  sugerties ir EL spektrai pavaizduoti 20 pav. [13],[15]. Ši medžiaga sugeria šviesą mėlynos šviesos spektro dalyje, kai tuo tarpu elektroluminescencija yra žaliabangėje srityje.



**21 pav.** Aliuminio trichinolino ( $\text{Alq}_3$ ) sugerties, bei EL spektrai [16] kairėje ir jo molekulinė struktūra dešinėje [15].

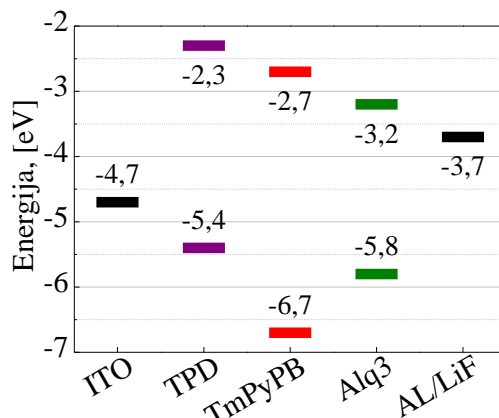
Ruošiant šviestuko sandarą papildomi sluoksniai buvo garinami vakuume, kur užgaravusių medžiagų storiai registruojami detektoriumi. Suformuotų funkcinių OLED sluoksnių storiai parodyti 5 lentelėje.

**5 lentelė.** Funkcinių OLED sluoksnių storiai.

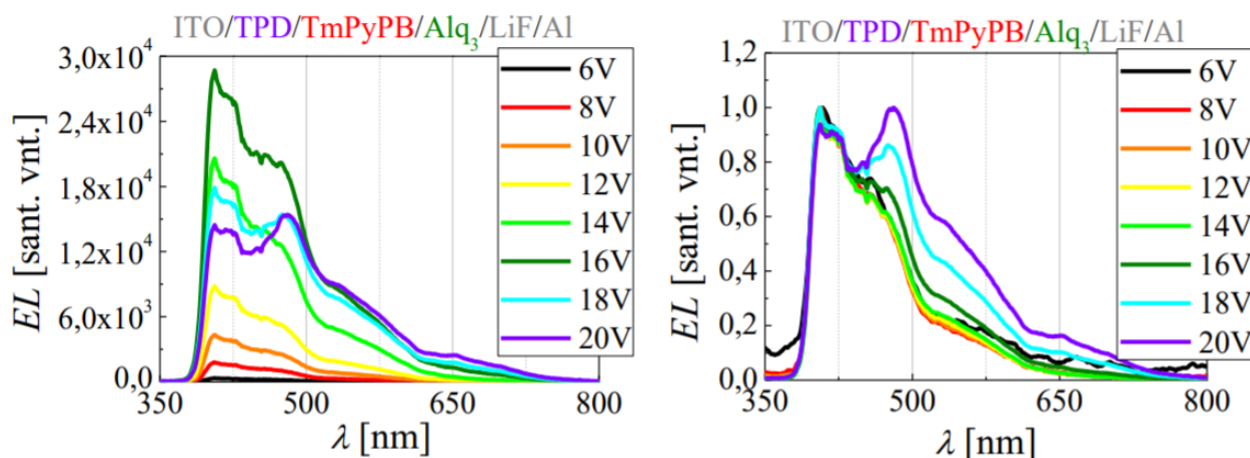
TPD	TmPyPB	$\text{Alq}_3$	LiF	Al
40 nm	30 nm	30 nm	1 nm	100 nm

Siekiant palyginti šviesą emituojančių sandarų su emisinėmis medžiagomis rezultatus, buvo matuotas bandinys, kuriame nenaudotos tiriamos emisinio sluoksnio medžiagos. OLED 0 sandaros ITO/TPD/TmPyPB/ $\text{Alq}_3$ /LiF/Al sluoksnių energinė diagrama pavaizduota 21 paveikslėlyje. Skylės

negali pereiti į Alq<sub>3</sub> sluoksnį, nes joms sudaromas didelis energijos bareras iš TPD sluoksnio į TmPyPB. Dėl šios priežasties krūvininkai rekombinuoja TPD sluoksnyje. Šios sandaros elektroliuminescencija vaizduojama 22 paveikslėlyje. Šiame grafike matyti elektroliuminescencijų smailės ties 400 nm, 425 nm 455 nm, 470 nm (TPD), ties 550 nm (Alq<sub>3</sub>) ir 650 nm [31], [32].



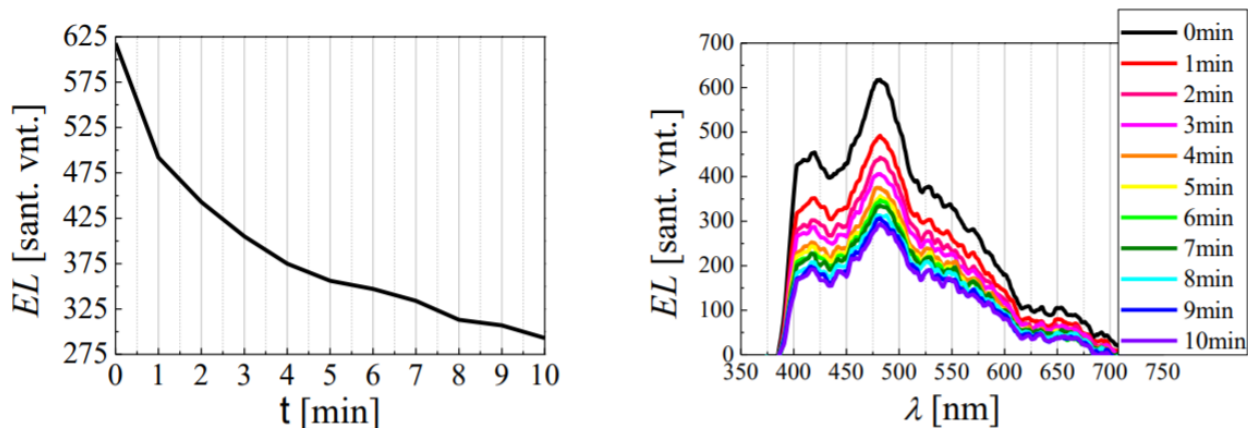
22 pav. OLED 0 energetinė diagrama



23 pav. Šviesos diodo ITO/TPD/TmPyPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al elektroliuminescencijos spektro priklausomybė nuo įtampos (normuotas spektras dešinėje).

Paanalizavus spektro, normuoto į vienetą, priklausomybę nuo įtampos (22 pav. dešinysis grafikas), matyti, kad didėjant įtampai išryškėja smailė ties 480 nm, ji atitinka 470 nm smailę, tačiau pasislenka į raudonų bangų pusę dėl didelio elektrinio lauko.

Taip pat tirtas OLED 0 EL gėsimas laike. 23 pav. pavaizduota elektroliuminescencijos (EL) intensyvumo priklausomybė nuo laiko. Matyti, kad gėsimas yra netiesinis ir artimas eksponentiniam gėsimui. Gėsimas tirtas esant 12 V įtampai.

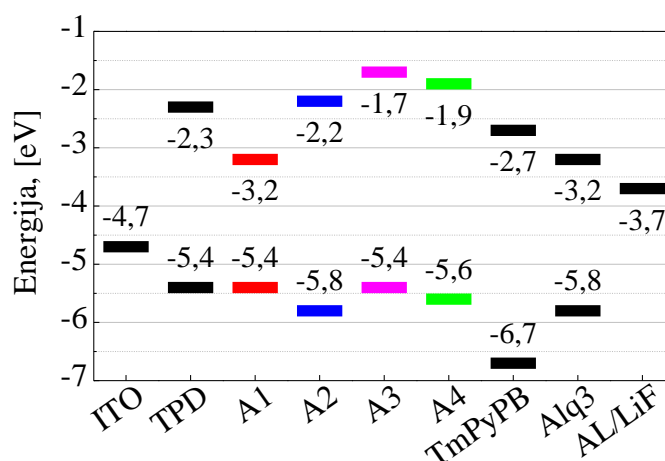


**24 pav.** Šviestuko ITO/TPD/TmPyPB/Alq3/LiF/Al EL maksimumo (kairėje) ir spektro (dešinėje) priklausomybės nuo laiko.

#### 4.4. Fenantrolino darinių sluoksnių formavimas OLED struktūroje

Šiame darbe fenantrolino dariniai buvo naudojami kaip emisiniai sluoksniai OLED struktūroje. Emisiniai sluoksniai buvo formuojami terminio garinimo vakuume metodu, kadangi šiuo metodu prieš tai suformuoti sluoksniai nėra pažeidžiami, bei galima tiksliai kontroliuoti formuojamų sluoksnių storį.

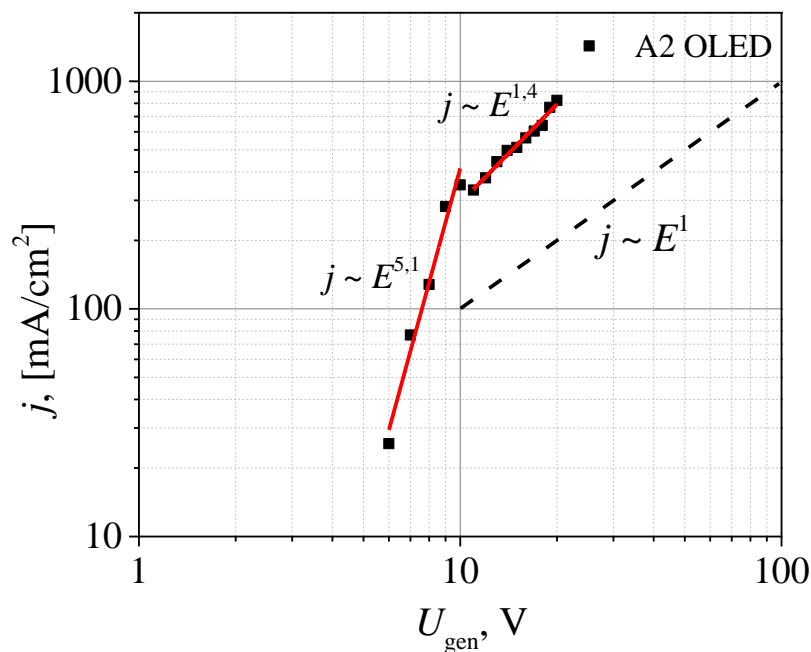
Nubraižytose A grupės OLED energetinėse diagramose (24 pav.). Matome, kad skylėms pereiti iš ITO į emisinį A2 arba A4 medžiagų sluoksnį yra nedidelis barjeras. Barjero aukštis svyruoja, atitinkamai, nuo 0,4 eV iki 0,2 eV. A1 ir A3 medžiagoms barjero nėra. Energijos barjeras elektronams pereiti iš TmPyPB į emisines medžiagas yra kur kas didesnis: A2 (0,5 eV), A3 (1 eV) ir A4 (0,8 eV). A1 medžiagos atveju jo iš vis nėra, todėl elektronai turėtų būti gerai injektuojami į emisinį sluoksnį.



**25 pav.** A grupės medžiagų energetinės diagramos OLED struktūroje

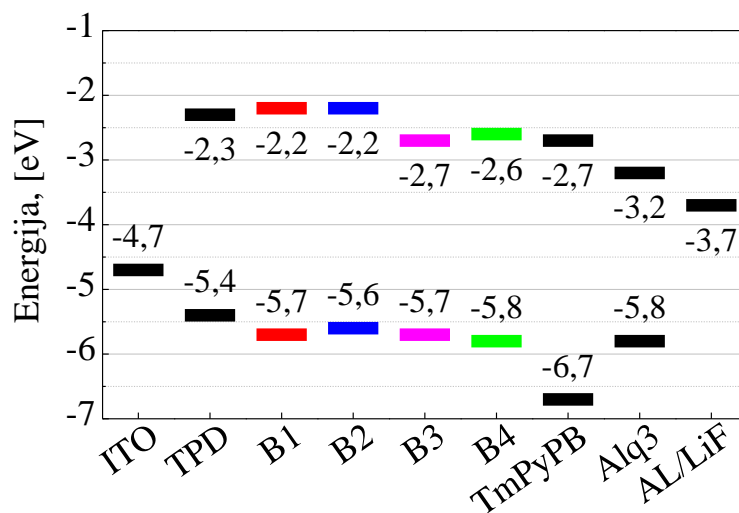
Buvo pagaminti OLED bandiniai su emisiniais A1 ir A2 medžiagų sluoksniais. A3 ir A4 medžiagos garinant vakuume negaravo, todėl OLED bandiniai nebuvo gaminami. Išmatuota A1 ir A2 OLED bandinių  $j-U$  charakteristikos. A1 OLED  $j-U$  charakteristikos išmatuoti nepavyko, kadangi bandiniu srovė netekėjo, greičiausia dėl per didelio barjero skylėms. A2 OLED bandinio  $j-U$

charakteristikoje (pav. 25) esant 1-10 V išorinei įtampai matoma stipri krūvininkų injekcija, toliau matoma erdvinio krūvio ribojima srovė (EKRS). Iš to galima spręsti kada pradeda vykti krūvininkų rekombinacija bandiniuose, nes esant EKRS režimui srovės koeficientas sumažėja ir yra matoma EL, tačiau A2 OLED bandinio EL nebuvo stebima.



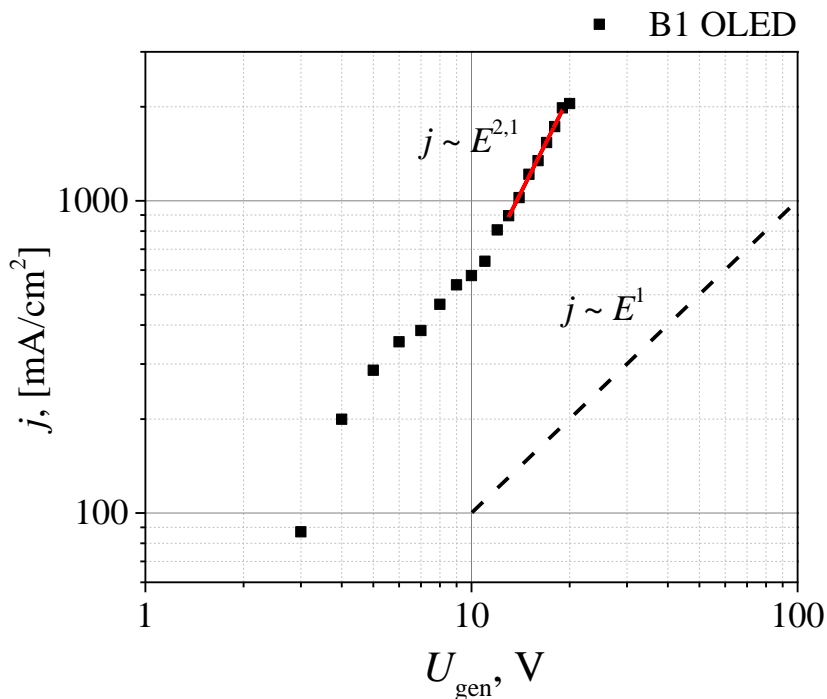
26 pav. A1 OLED  $j$ - $U$  charakteristika

Nubraižytose B grupės OLED energetinėse diagramose (26 pav.) Matome kad skylėms pereiti iš ITO į emisinę sluoksnį yra nedidelis barjeras nuo 0,2 eV iki 0,4 eV. Elektronams pereiti iš Alq<sub>3</sub> medžiagos į emisinę medžiaga barjero nėra B3 ir B4 medžiagos atveju. B1 ir B2 medžiagoms matome, kad yra 0,5 eV barjeras elektronams pereiti iš Alq<sub>3</sub> į emisinę medžiagas.



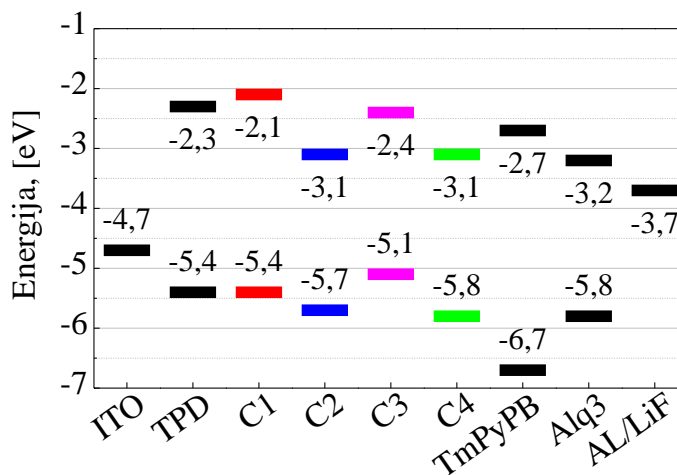
27 pav. B grupės medžiagų energetinės diagramos OLED struktūroje

Pagaminti ir išmatuoti B grupės OLED bandiniai, išskyrus su B2 emisine medžiaga, nes jos taip pat nepavyko užgarinti. Išmatavus B1, B3 ir B4 OLED  $j$ - $U$  charakteristikas (pav. 27) pastebėta, kad  $j$ - $U$  charakteristika artima erdvinio krūvio ribotų srovių režimui, bet EL nestebėta.



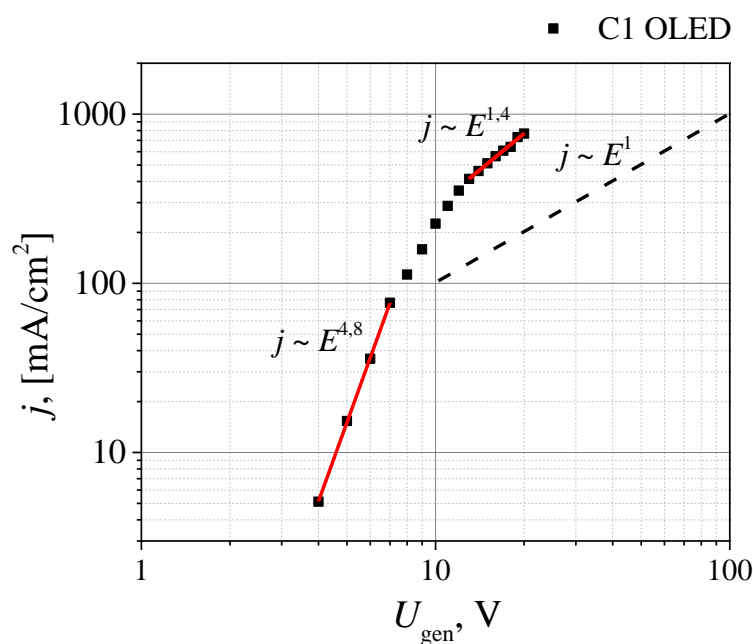
28 pav. B1 OLED  $j$ - $U$  charakteristika

Nubraižytose C grupės OLED energetinėse diagramose (28 pav.) matome, kad skylėms pereiti iš ITO į emisinę C2 arba C4 medžiagų sluoksnį yra nedidelis barjeras: nuo 0,1 eV iki 0,2 eV. C1 ir C3 medžiagoms barjero nėra todėl skylės turėtų būti gerai injektuojamos į emisinį sluoksnį. Elektronams pereiti iš Alq<sub>3</sub> medžiagos į emisinę C2 arba C4 medžiagą barjero tai pat nėra. C1 ir C3 medžiagoms matome, kad yra 0,6 eV ir 0,3 eV barjeras elektronams pereiti iš Alq<sub>3</sub> į emisinę medžiagas.



29 pav. C grupės medžiagų energetinės diagramos OLED struktūroje.

Pagaminti ir išmatuoti C grupės OLED bandiniai. Išmatavus B1, B2, B3 ir B4 OLED  $j$ - $U$  charakteristikas (pav. 29) pastebėta, kad C grupės bandiniuose esant 1 – 10 V išorės įtampai, vyksta stipri krūvininkų injekcija į bandinį. Taip pat vėliau stebimas EKRS režimas, tačiau EL nestebima.



**30 pav.** C1 OLED  $j$ - $U$  charakteristika.

Prastas A, B ir C grupės OLED bandinių charakteristikas galėjo lemti, tai kad užgarinti sluoksniai yra linkę kristalizuotis. Dėl šios priežasties emisiniai sluoksniai praranda savo amorfines savybes, išauga medžiagos laidumas. Taip pat dėl medžiagų kristalizacijos bei nepakankamai švarių medžiagų (grynumas 80-95%) galėjo vykti nespindulinė krūvininkų rekombinacija per priemaišas. Taip pat priemaišos galėjo lemti tarp sluoksnių barjerų savybes OLED sandaroje dėl papildomų lygmenų, kurie taip pat galėjo sukurti papildomus nespindulinės rekombinacijos kanalus. Taip pat tikėtina, kad emisiniai sluoksniai EL savyko UV srityje, dėl to ši EL galėjo būti sugerta stiklinio bandinio.



## 5. Rezultatai ir išvados

1. HOMO ir LUMO lygmenų pokyčius lemia struktūriniai pokyčiai molekulių struktūroje. Pavyzdžiui, papildomos fenantrolino molekulės prijungimas prie diaminoantrahinono arba phenilendiamino grupių lemia optinio draustinio tarpo padidėjimą.
2. A, B, ir C grupių medžiagų tirpalų fotoluminescencijos spektruose matomas tiek solvatochrominis arba batochrominis poslinkis, dėl skirtingų tirpiklių poliškumo ir skirtingos sąveikos su tirtomis medžiagomis.
3. OLED sandarose su emisiniais A, B ar C grupių medžiagų sluoksniais elektroluminescencija nestebėta, todėl, kad rekombinacija emisiniuose sluoksniuose vyksta nespinduliniu būdu per priemaišas arba todėl, kad elektroluminescencija vyko UV srityje ir nepraėjo pro stiklinį padėklą.
4. Tyrimui naudoti fenantrolino dariniai tiktų formuoti mėlynos spalvos OLED, tačiau tyrimą reikėtų pakartoti su išgrynintomis medžiagomis.

# Santrauka

Kondensuotų nesimetrinių aromatinių azotą turinčių heterociklinių junginių elektrinių ir fotoelektrinių savybių tyrimas

Martynas Raškauskas

Šio darbo tikslas yra ištirti fotoelektrines bei optines fenantrolino darinių su įvairiomis funkcinėmis grupėmis savybes.

Šiame darbe tirti 12 fenantrolino darinių su šifo bazėmis per kurias prijungti įvairūs papildomi dariniai, pagaminti šių medžiagų tirpalai su chloroformo ir metileno chlorido tirpikliais bei suformuoti jų sluoksniai liejimo iš tirpalo, bei terminio garinimo vakuume metodu. Išmatuoti tirtų fenantrolino darinių sugerties, fotoluminescencijos spektrinės charakteristikos, bei jonizaciniai potencialai, apskaičiuoti HOMO ir LUMO energijų lygmenys. Formuotos OLED struktūros ant stiklo padėklų: anodas (ITO), skylių pernašos sluoksnis (TPD), emisiniai sluoksniai iš fenantrolino darinių, skyles blokuojantis sluoksnis (TmPyPB), elektronų pernašos sluoksnis (Alq<sub>3</sub>) ir katodas (Al). Išmatuoti pagamintų bandinių storai pritaikant CELIV metodą. Matuota tiriamų OLED bandinių elektroliuminescencija ir VACH.

Pastebėta, kad tiruose fenantrolino dariniuose HOMO ir LUMO lygmenų pokyčius lemia struktūriniai pokyčiai molekulių struktūroje. Pavyzdžiui, papildomos fenantrolino molekulės prijungimas prie diaminoantrahinono arba phenilendiamino grupių lemia optinio draustinio tarpo padidėjimą. A, B, ir C grupių medžiagų tirpalų fotoluminescencijos spektruose matomas tiek solvatochrominis arba batochrominis poslinkis, dėl skirtingų tirpiklių poliškumo ir skirtingos sąveikos su tirtomis medžiagomis. OLED sandarose su emisiniais A, B ar C grupių medžiagų sluoksniais elektroliuminescencija nestebėta, todėl, kad rekombinacija emisiniuose sluoksniuose vyksta nespinduliniu būdu per priemaišas arba todėl, kad elektroliuminescencija vyko UV srityje ir nepraėjo pro stiklinį padėklą. Tyrimui naudoti fenantrolino dariniai tikti formuoti mėlynos spalvos OLED, tačiau tyrimą reikėtų pakartoti su išgrynintomis medžiagomis.

## Summary

Investigation of electric and photoelectric features of condensed nitrogen asymmetric aromatic heterocyclic compounds

Martynas Raškauskas

The aim of this research was to investigate photoelectric and optical properties of various phenanthroline derivatives. In this research various phenanthroline compounds with schiff bases were used for their solutions and films investigation. Absorption and fluorescence spectra and ionization potentials of carbazole derivatives were measured in order to determine HOMO and LUMO energy levels. Moreover, layered structures of OLED's were formed on glass: anode (ITO), emission layer, electron transport layer (Alq<sub>3</sub>) and a cathode (Al). Photoelectrical and optical properties of deposited OLED's were investigated. The thicknesses of samples were measured using CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) method.

Due to changes in molecular structures in phenanthroline derivatives, changes in HOMO and LUMO energy levels were observed. For example, an extra phenanthroline molecule in A4 and B4 substitutes led to higher energy gap. In solutions using solvents of different dipole moment a bathochromic or solvatochromic shift were observed due to dipole – dipole interaction, in all derivatives. Electroluminescence of OLED's structures with emission layers were not observed, due to lack of emission layers purity or due to that electroluminescence took place in UV spectrum region, that led to UV light absorption of glass pad. All in all, phenanthroline derivatives could be used as blue light emission layers in OLED structure, however the research should be repeated with same but higher purity phenanthroline derivatives.

## 6. Literatūros sąrašas

- [1] S. Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai*, Vilnius: Progetus, 2008, p. 174.
- [2] S. Juršėnas, *Organiniai puslaidininkiai*, Vilnius, 2008, p. 136.
- [3] A. Swist ir J. Soloducho, *Organic semiconductors – materials of the future?* CHEMIK, t. 66, nr. 4, pp. 293-296, 2012.
- [4] A. Dosabalapur, *Organic light emitting diodes*, Solid State Communications, t. 102, nr. 3, pp. 259-267, 1997.
- [5] N. Kho, M.-J. Javed, T. Mark ir R. Maier, *OLED Solid State Lighting - Kodak European Research*, Judge Business School of the University of Cambridge and Kodak European Research, Cambridge, 2008.
- [6] J. Bredas, J. Calbert, D. Silva ir J. Cornil, *Organic semiconductors: A theoretical*, t. 99, nr. 9, pp. 5804-5809, 2002.
- [7] D. Ammermann ir W. Kowalsky, *Multilayer Organic Light Emitting Diodes for Flat Panel Displays*, Institut Hochfrequenztechnik, Braunschweig, 1995.
- [8] P. Chen ir R. Kumar, *Indium–Tin–Oxide-Free Organic Light-Emitting Device*, TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, t. 53, nr. 6, pp. 1483-1486, 2006.
- [9] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brdas ir M. Lgdlund, *Electroluminescence in conjugated polymers*, Nature, 1999.
- [10] R. Holmes, N. Erickson, B. Lüssem ir Leo, *Highly efficient, single-layer organic light-emitting devices based on a graded-composition emissive layer*, 2010.
- [11] S. Muthukumaran, S. Kentish ir S. Lalchadani, *The optimisation of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes*, Ultrasonics Sonochemistry, t. 12, pp. 29-35, 2005.
- [12] L. Eungki, *Simulation of the thin-film thickness distribution for an OLED thermal evaporation process*, Vacuum, t. 83, pp. 848-852, 2009.
- [13] G. Hugets ir M. Bryce, *Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices*, Materials Chemistry, t. 15, pp. 94-107, 2005.
- [14] S. Kentish ir S. Lalchadani, *LiF Layer at the Interface of Au Cathode in Organic Light-Emitting Devices: A Nonchemical Induced Carrier Injection Enhancement*, The Journal of Physical Chemistry, t. 116, p. 2543–2547, 2011.

- [15] B. Chao Lin, C. Cheng, Z. You ir C. Hsu, *Charge Transport Properties of Tris(8-hydroxyquinolato)aluminum(III): Why it Is an Electron Transporter*, J.A.C.S Communications, t. 127, nr. 1, pp. 66-67, 2004.
- [16] V. Coropceanu, J. Cornil, D. Filho, Y. Oliver, R. Silbey ir J. Bredas, *Charge Transport in Organic Semiconductors*, Chemical Reviews, t. 107, pp. 926-952, 2007.
- [17] Y. Sato, S. Ichinosawa ir H. Kanai, *Operation Characteristics and Degradation of Organic Electroluminescent Devices*, Selected topics in quantum electronics, t. 4, nr. 1, pp. 40-48, 1998.
- [18] S. Višniakova ir B. Lenkevičiūtė, *Luminescent benzo-and naphthoquinolines: Synthesis and investigation of photophysical properties*, ELSEVIER, t. 167, pp. 261-267.
- [20] Ozde Deniz Is, *A new imine coupled pyrroleecarbazoleepyrrole polymer: Electro-optical properties and electrochromism*, ELSEVIER, t 51, pp. 1663-1669, 2010.
- [22] T. Miyamae, N. Ueno, S. Hasegawa, Y. Saito, T. Yamamoto, *Electronic structure of poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl) and its K-doped state studied by photoelectron spectroscopy*, The Journal of Chemical Physics, 2552-2557, 1999.
- [23] G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf and N. Armaroli, *1,10-Phenanthrolines: versatile building blocks for luminescent molecules, materials and metal complexes*, Chem. Soc. Rev., t. 38, 1690–1700, 2009.
- [24] K. Hara, H. Sugihara, L. Singh, A. Islam, R. Katoh, *New Ru(II) phenanthroline complex photosensitizers having different number of carboxyl groups for dye-sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, t. 145. 117–122, 2001.
- [25] K. Müllen and U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [26] 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., vol. 78, no. 4, pp. 544–546, Jan. 2001.
- [27] ] P. Juhasz et al., *Charge injection and transport properties of an organic light-emitting diode*, Beilstein J. Nanotechnol., vol. 7, pp. 47–52, Jan. 2016.
- [28] Jared A. Baird Bernard Van Eerdenbrugh Lynne S. Taylor, *A Classification System to Assess the Crystallization Tendency of Organic Molecules from Undercooled Melts*, Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 99, t. 9, 3787-3806, 2010.