

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Kietojo kūno elektronikos katedra

Domantas Ozerenskis

**ORGANINIŲ ŠVIESOS DIODŲ ELEKTROLIUMINESCENCIJOS
SAVYBIŲ TYRIMAS MAGNETINIULOSE LAUKUOSE**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

(Studijų programa – Fizikinės technologijos ir jų vadyba)

Studentas

Domantas Ozerenskis

Darbo vadovas

prof. dr. (HP) Kęstutis Arlauskas

Recenzentas

dr. Skirmantas Keršulis

Katedros vedėjas

prof. dr. (HP) Kęstutis Arlauskas

Vilnius 2017

TURINYS

IVADAS	3
1. TEORINĖ DALIS	4
1.1. Organiniai puslaidininkiai	4
1.2. Elektroniniai sužadintimai. Draustinis tarpas	5
1.3. Krūvio pernaša organiniuose puslaidininkiuose	6
1.4. Magnetinio lauko efektas	8
1.5. Magnetinio lauko efektas. Fotoluminescencija	9
1.5.1. Intramolekulinės sužadintos būsenos magnetiniame lauke	9
1.5.2. Intermolekulinės sužadintos būsenos magnetiniame lauke	10
1.6. Magnetinio lauko efektas. Elektroluminescencija	10
1.6.1. Elektrofluorescencija ir magnetinio lauko efektas	11
1.6.2. Elektrofosforescencija ir magnetinio lauko efektas	11
2. TYRIMO METODAI	12
2.1. Tiriamos medžiagos	12
2.2. Tyrimo eiga	14
3. REZULTATAI	16
3.1. Kontrolinės šviečiančios sandaros spektrinė analizė	16
3.2. Tiriamųjų šviečiančių sandarų elektroluminescencijos spektrų analizė	18
3.3. Tiriamųjų sandarų elektroluminescencijos tyrimas magnetiniame lauke	20
IŠVADOS	25
LITERATŪROS SĄRAŠAS	26
SANTRAUKA	29
SUMMARY	30

IVADAS

Elektronikos pradžia laikoma 1906 metais, kai Lee de Forest išrado vakuuminį triodą. Laikui bėgant atsirado poreikis mažesniems ir efektyvesniems prietaisams – lūžis elektronikoje įvyko 1947 m. Belo Laboratorijoje išradus puslaidininkinį tranzistorių, kuris, laikui bėgant, ženkliai pranoko vakuuminės lempas. Tokie puslaidininkiniai prietaisai ilgą laiką dominavo elektronikos moksle ir pramonėje bei atrodė nepakeičiami [1].

Tačiau, šiuo metu elektronikoje plačiai naudojamos ir organinės medžiagos. Organinės medžiagos efektyvumu dažnai nusileidžia neorganinėms, tačiau dėl begalinės organinių medžiagų darinių įvairovės jos toli gražu nėra pilnai ištyrinėtos, todėl galima tikėtis nuolatinio organinių medžiagų technologijų vystymosi. Svarbu paminėti, kad organinių medžiagų gamybos technologija dažnai yra paprastesnė, pigesnė, greitesnė, galima gaminti lanksčius, minkštus, lengvus, energiją taupančius elektronikos prietaisus. Nors jau daug metų (~40 metų) organinių medžiagų sluoksniai naudojami lazeriniuose spausdintuvuose bei kopijavimo įrenginiuose (tame tarpe ir spalvotuose), tačiau daugelis vartotojų suprato organinių medžiagų svarbą, kai pasirodė pirmieji spalvoti vaizdukliai (Kodak fotoaparatai), o, pastaruoju metu, labai ploni didelės raiškos ir ekonomiškai televizoriai (Philips) arba lankstūs telefonų ekranai (Samsung). Pagrindiniai šių prietaisų elementai yra organiniai šviesos diodai (angl. *OLED – Organic Light Emitting Diode*), organiniai „lauko efekto“ tranzistoriai (angl. *OFET – Organic Field-Effect Transistor*). Pastaruoju metu į saulės energetikos rinką bando įsiterpti ir organiniai saulės elementai (angl. *OPV – Organic Photovoltaic*) [2].

Organiniai šviesos diodai OLED, kurie, palyginus su neorganiniais LED yra pigesni, lengviau pagaminami, taupesni, pasižymintys geresniu atsiperkamumu, nors jau sėkmingai dirba organinių vaizduoklių rinkoje, vis dar nepraranda mokslininkų dėmesio. Taip yra todėl, kad tikimasi, jog įmanoma sukurti dar efektyvesnius OLED. Taigi, tiriant organinių šviečiančių sandarų fotoluminescencijos, elektroluminescencijos, fotosrovės ir injekcinės srovės savybes ieškoma naujų organinių medžiagų, technologijų, kurios leistų padidinti OLED efektyvumą. Viena iš galimų tyrimų kryptių yra naujų organinių medžiagų tyrimai patalpinus šviestukus magnetiniuose laukuose, nes yra žinoma, kad magnetinis laukas gali tiek teigiamai tiek neigiamai paveikti minėtas šviestuko elektroluminescencines savybes. Ištyrus magnetinio lauko poveikį organiniams šviesos diodams tikimasi sukurti naujus daugiafunkcinius organinės optoelektronikos prietaisus didinant jų efektyvumą, plečiant panaudojimo sritį ir mažinant pačių šviestukų matmenis [3].

Šio darbo tikslas – išmatuoti ir įvertinti magnetinių laukų poveikį organinių šviesos diodų su chinolino bei naftiridino darinių emisiniais sluoksniais elektroluminescencijai.

1. TEORINĖ DALIS

1.1. Organiniai puslaidininkiai

Organinės medžiagos – tai molekuliniai anglies dariniai, kurių cheminių formų ir struktūrų įvairovė yra begalinė. Skirtingai nuo įprastų puslaidininkinių medžiagų, organinių puslaidininkinių medžiagų, tinkančių elektronikai, yra labai daug. Organinių medžiagų molekulės sudaro dešimtys ar šimtai atomų, todėl sistema yra itin lanksti ir gali būti modifikuojama įvairiausiais metodais. Tačiau, dėl organinių medžiagų įvairovės jos nėra pakankamai ištyrinėtos taikymo elektronikoje srityje.

Medžiagos elektronikoje gali būti panaudojamos tik tada, kai jos pasižymi bent daline krūvio pernaša. Organinės medžiagos, kurios pasižymi krūvio pernaša, vadinamos π konjuguotaisiais junginiais – tai tokia molekulė ar polimeras, kurios pagrindą sudaro pakaitomis einančios viengubos ir dvigubos arba viengubos ir trigubos anglies atomų jungtys. π konjuguotieji junginiai turi delokalizuotą išorinio sluoksnio elektronų sistemą, kurios atsiradimą panagrinėsime plačiau.

Anglies atomas turi 6 elektronus – 2 iš jų yra vidiniame sluoksnyje ($1s^2$ orbitalėje), o likę 4 elektronai sudaro hibridizuotas išorinio sluoksnio orbitales (s , p , sp , sp^2 , sp^3). Organiniuose junginiuose anglies atomų hibridinės orbitalėse sp , sp^2 , sp^3 esantys elektronai sudaro jungtis su greta esančių atomų elektronais ir taip suformuoja σ jungtis. Pavyzdžiui metano molekulėje yra keturios hibridinės sp^3 orbitalės, kurios sudaro keturias σ tipo jungtis. Tačiau, etileno molekulėje aptinkama kitokia situacija. Čia aplink vieną anglies atomą susidaro tik trys σ jungtys (sp^2 orbitalėmis), o likusio ketvirtojo p elektrono orbitalė sukolektyvinama su greta esančio anglies atomo p elektronu ir sudaro krūvio debesėlį, kuris vadinamas delokalizuotų π orbitalių sistema. Būtent šie delokalizuotieji elektronai ir dalyvauja krūvio pernašoje.

Panagrinėkime elektronų energijos lygmenis molekulinėje sistemoje, turinčioje π orbitalių elektronų debesėlius. Pavyzdžiui, benzeno žiede yra 6 elektronai, kurie sudaro π jungtis. Kvantinės chemijos skaičiavimai rodo, kad π orbitalių elektronų energijos lygmenys suskils į šešis neišsigimusius (skirtingos energijos) lygmenis. π orbitalių elektronai užpildys apatinius tris lygmenis, o viršutiniai trys liks tušti. Optinėms ir krūvio pernašos savybėms aprašyti svarbiausios yra viršutinė užpildyta molekulinė orbitalė – HOMO lygmuo (angl. *Highest Occupied Molecular Orbital*) ir žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė – LUMO lygmuo (angl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Energijų skirtumas tarp šių orbitalių atitinka draustinių energijų tarpą puslaidininkiuose ir įprastai yra lygi 1,5-3 eV [2].

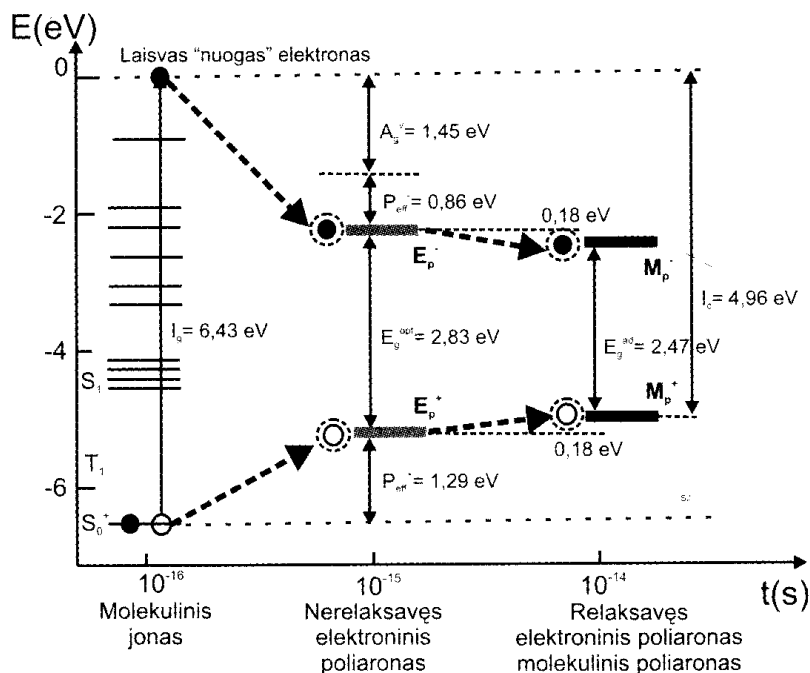
1.2. Elektroniniai sužadainimai. Draustinis tarpas

Organinių kietųjų kūnų savybės siejamos su atskirų molekulių savybėmis, tačiau reikia įvertinti tarpmolekulines sąveikas kristale (Van der Valso sąveika). Nepaisant to, kad ši sąveika yra labai silpna, ji sukelia kolektyvinį visų molekulių atsaką kristale sužadinus vieną iš molekulių. Geriausiai šis reiškinys aprašomas eksitonų teorijoje, pasiūlytoje Y. Frenkelio. Bendrąją prasme, eksitonas – tai skylės ir elektrono pora – neutrali kvazidalelė, pernešanti energiją. Organinėms kietosioms medžiagoms išskiriami dviejų tipų eksitonai, tai mažo spindulio Frenkelio ir kiek didesni krūvio pernašos CT (angl. *charge transfer*) eksitonai. Pirmuoju atveju sužadainimas vyksta vienoje molekulėje, o antruoju – tarp kelių gretimų molekulių. Paprastai organinėse medžiagose šie eksitonai juda kaip banga tik labai trumpą laiko tarpą, per kurį jie yra lokalizuojami molekulėse ir tada toliau juda šuoliniu principu. Eksitoninės juostos molekulinuose kristaluose yra siauros ir atkartojančios virpesines molekulės juostas. Organiniuose kristaluose eksitonų lygmenys yra žemiausi, todėl norint realizuoti elektrinį laidumą reikia suardyti eksitonines būsenas.

Kita kvazidalelė, į kurią reikia atsižvelgti vertinant krūvio pernašos parametrus, yra poliaronas. Poliaronais aprašoma stipri elektronų poliarizacinė sąveika bei sąveika su gardele. Poliaronus galima išskirti į elektroninius, molekulinus bei gardelinius poliaronus. Elektroninio poliarono atveju, sudarius elektrono ir skylės porą, aplink krūvininką esantys elektronų debesėliai reaguoja į jį ir yra nustumiami tolyn (persiskirsto). Elektroninis poliaronas kietuosiuose kūnuose juda lėtai, todėl aplink esantys elektronų debesėliai spėja persiskirstyti ir šis persiskirstymas (deformacija) tarsi yra velkamas paskui poliaroną. Krūvininko energija sumažėja dydžiu, lygiu poliarizacinei energijai, kuri lygi apie 1-1,5 eV. Molekulinis ir gardelinis poliaronai susidaro dėl atomų branduolių padėčių pasikeitimo krūvio aplinkoje. Šiuo atveju krūvininko aplinkoje susidaro dviguba deformacija: mažo spindulio molekulinis poliaronas ir didelio spindulio gardelinis poliaronas. Molekulinis poliaronas sukelia pokyčius C-H jungtyje, o gardelinis poliaronas apibrėžia trapmolekulinių atstumų pokytį kristale.

Krūvininkų generacijos ir pernašos organiniame kristale savybes nusako draudžiamų energijų tarpas E_g . Poliaroniniame artinyje draustinio tarpo energijos skiriamos į optinį E_g^{Opt} ir adiabatini E_g^{Ad} , kur optinis atitinka spartų elektroninės sistemos atsaką, o adiabatinis – lėtesnę branduolių sistemos reakciją poliarono susidarymo metu. Dėl šių reiškinų energijos lygmenų diagrama kristale tampa sudėtingesnė, dvilypė. Kristale sudarius elektrono ir skylės porą, šie krūvininkai labai sparčiai poliarizuos kristalo gardelę. Dėl elektroninio poliarono atsiradimo praėjus 10^{-15} sekundės nuo žadinimo pradžios valentinės juostos viršus pakyla, o laidumo juostos dugnas nusileidžia, per poliarizacijos energiją P_{eff} (1 pav.). Būtent tarp šių naujai susiformavusių E_p^+ ir E_p^-

lygmenų yra optinis draustinis tarpas E_g^{Opt} , kuris lemia optinius vyksmus organiniame kristale. Praėjus 10^{-14} sekundės, formuojasi molekulinis poliaronas, kurio būsenas M_p^+ ir M_p^- skiria adiabatinis draustinis tarpas E_g^{Ad} , kuris yra svarbus elektrinio laidumo eksperimentuose. 1 pav. parodyta energinių lygmenų schema yra vadinama Lajanso (angl. *Lyon's*) diagrama, kuri yra pagrindinė aiškinant organinių junginių jonizuotas būsenas bei konstruojant organinės elektronikos prietaisus [2].



1 pav. Poliaronų būsenų formavimasis pentaceno kristale (Lajanso diagrama) [2]

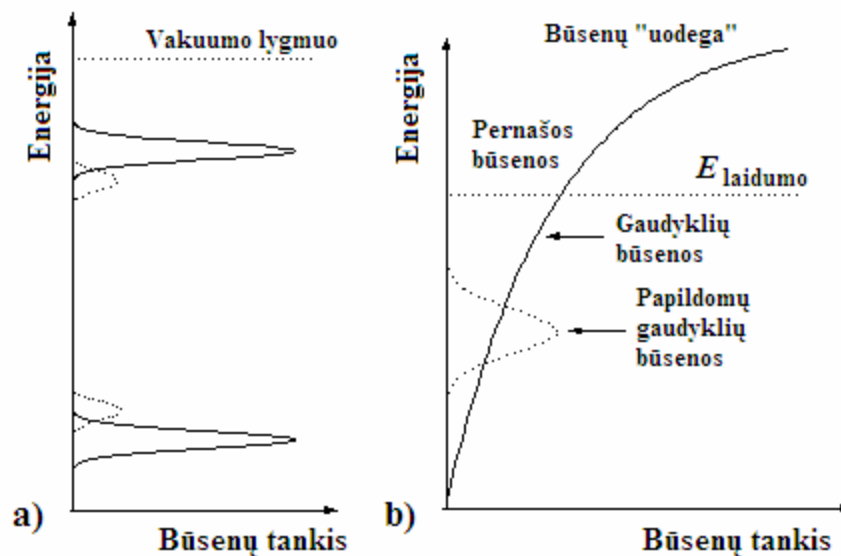
1.3. Krūvio pernaša organiuose puslaidininkiuose

Krūvininkų judėjimą organinėse medžiagose lemia defektų sąlygotos lokalias būsenos, kurios susidaro dėl struktūrinės netvarkos ir cheminių priemaišų. Defektų būsenos gali būti lokalaus pobūdžio (dėl priemaišų) ar paplitusios po didesnę medžiagos dalį. Svarbiausia defektų savybė yra tai, kad jie modifikuoja energijos lygmenų struktūrą savo aplinkoje. Defektai nulemia naujų būsenų atsiradimą draustiniame energijų tarpe ir dalinę krūvininkų lokalizaciją ar net visišką jų prilipimą ir rekombinavimą.

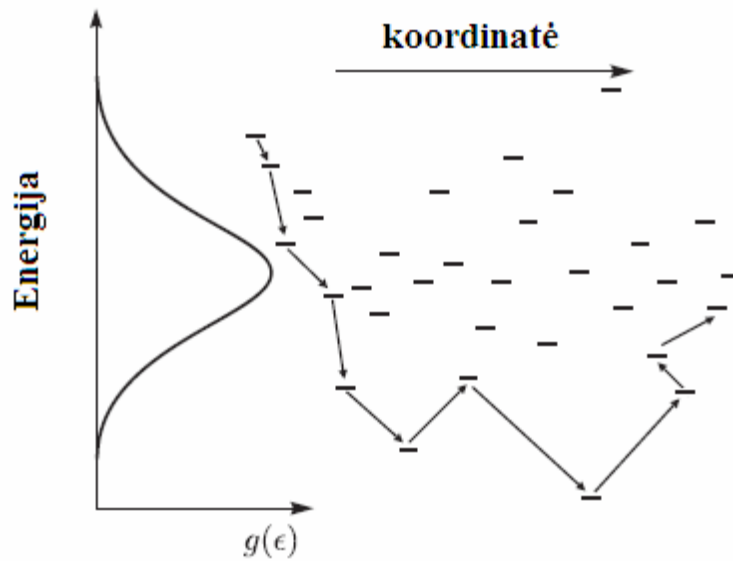
Krūvininkų pernaša dėl defektų organiuose elementuose priklauso nuo šuoliavimo per lokalias būsenas. Gaudyklių energijų lygmenys yra tarp HOMO ir LUMO lygmenų, dėl to jie yra žemiausios energijos būsenos elektronams ir skylėms, kurios gali pagauti krūvininką. Taip judėdami krūviai šokinėja tarp lokalizuotų būsenų, kurias aprašo gausinis būsenų pasiskirstymas pagal energiją (2 pav.). Šokinėjimas tarp būsenų yra atsitiktinis, todėl vadinamas stochastiniu, tačiau koordinatės

atžvilgiu krūvininkas juda kryptingai (žr. 3 pav.). Jų judėjimas priklauso nuo vidinio elektrinio lauko ir įvairių kitų aplinkos faktorių, t. y. nuo sugertų fotonų energijos, aplinkos temperatūros, išorinio elektrinio lauko. Kuo išorinis elektrinis laukas didesnis tuo greičiau juda. 2 pav. parodytame E_{laidumo} lygmenyje yra didžiausia tikimybė krūvininkui peršokti į gretimą būseną. Žemiau laidumo lygmens yra gaudyklių būsenos, o aukščiau – pernašos būsenos. Taip pat medžiaga gali turėti ir priemaišinių būsenų, kurios yra žemiau savųjų gaudyklių.

Pernašos sparta priklauso nuo energijos skirtumo tarp būsenų ir atstumo tarp jų. Priklausomai nuo išlaisvinimo iš prilipimo lygmens trukmės ir pagavimo trukmės yra apsprendžiamas krūvininkų judris. Kuo didesnė išlaisvinimo trukmė už pagavimo trukmę, tuo judris yra mažesnis. Išlaisvinimo laikas priklauso nuo to, į kokią energijos būseną įkrito, kuo gilesnė tuo ilgiau ten išbūna. Pradžioje krūvininkai patenka į seklesnius lygmenis, nes jų tankis didesnis. Vėliau, bėgant laikui, jie klimpsta į gilesnius lygmenis, iš kurių ne visi išsilaisvina. Po to nusistovi termodinaminė pusiausvyra, tarp laisvų ir prilipusių krūvininkų ir taip judris įgyja pastovią vertę [4].



2 pav. Netvarkaus sluoksnio energijos lygmenys: (a) ištisinės linijos vaizduoja valentinės ir laidumo juostos būsenų tankio funkcijas, brūkšninės – priemaišinių lygmenų būsenų tankius, (b) padidintas vaizdas tarp laidumo ir priemaišinių būsenų. Adaptuota pagal [2]



3 pav. Stochastinis krūvininkų šuoliavimas per lokalias būsenas. Adaptuota pagal [5]

1.4. Magnetinio lauko efektas

Magnetinio lauko efektas – tai magnetinio lauko sukelti pokyčiai organinėse puslaidininkinėse medžiagose, keičiantys elektroliuminescencijos, fotoluminescencijos, fotosrovės, injekcinės srovės fizikinius parametrus. Magnetinio lauko efektas išreiškiamas santykiniu dydžiu:

$$MFE = \frac{S_B - S_0}{S_0} \times 100\%,$$

kur S_B – signalo intensyvumas organinę medžiagą veikiant magnetiniu lauku, o S_0 – be magnetinio lauko. Magnetinio lauko efektas pasireiškia, kai sužadintos būsenos, lemiančios elektroliuminescencijos, fotoluminescencijos, fotosrovės reiškinius, keičia savo dinaminčius parametrus medžiagai patekus į magnetinį lauką. Šiuos pokyčius sukelti gali dvi pagrindinės vidinės sąveikos, tai Kulono jėga $\left(\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r}\right)$ ir elektrono trumpo atstumo sukinių sąveika $\left(J_0 \exp\left(\frac{-r}{2L}\right)\right)$, kur r – atstumas tarp elektrono ir skylės, e – elektrono krūvis, ϵ – dielektrinė skvarba, L – lokalaus krūvio radiusas ir J_0 – sąveikos matrica. Šios dvi sąveikos gali išardyti Van der Valso jėga surištas elektronų ir skylių poras. Sukinio pasikeitimo jėga kuria energijų skirtumą tarp singuletinių ir tripletinių būsenų. Magnetinio lauko efektas yra surištas su krūvininkų pernaša per elektrono sukinių teoriją.

Yra du galimi būdai pakeisti singuletinių ir tripletinių būsenų atsiradimo dažnį. Pirmasis būdas keičiant elektrono ir skylės sukinių orientaciją prieš atsirandant eksitonui, antrasis – keisti elektrono ir skylės sukinių orientaciją jau susikūrus eksitonui. Šiais dvejais būdais išorinis magnetinis laukas gali keisti organinio puslaidininkio elektroliuminescencines, fotoluminescencines ir fotosrovės savybes [6].

1.5. Magnetinio lauko efektas. Fotoluminescencija

Fotoluminescencija – tai elektromagnetinių bangų išspinduliavimas, kai fotoninės sugerties sužadintas elektronas pereina į nesužadintą būseną. Minėtas sužadinimas organiniuose dariniuose gali būti tiek intramolekulinis (vykstantis vienoje molekulėje), tiek intermolekulinis (vykstantis tarp netoliese esančių molekulių). Intramolekulinės sužadintos būsenos – tai Frenkelio eksitonai, tuo tarpu intermolekulinės sužadintos būsenos gali būti eksipleksai, krūvio pernašos kompleksai ir donoro-akceptoriaus poros.

Eksipleksas – tai sužadintą molekulę turintis kelių molekulių kompleksas, kuris susidaro artimai sąveikaujant sužadintai ir nesužadintai molekulėms. Jei šios molekulės yra panašios, ši tarpmolekulinė sužadinta būsena vadinama eksimeru. Esant krūvio pernašai tarp eksiplekso molekulių, molekulės surišamos stipria Kulono jėga ir sudaro bendrą krūvio pernašos kompleksą, kuris yra sužadintoje būsenoje. Šiuo atveju, mažesnės poliarizacijos terpėje, taip pat gali susidaryti donoro-akceptoriaus porų eksitonai. Kitaip tariant, norint sudaryti intermolekulines sužadintas būsenas reikia išpildyti dvi sąlygas: intramolekulinis sužadinimas ir tarpmolekulinė dipolinė sąveika. Taigi, toliau panagrinėsime intramolekulinį ir intermolekulinį sužadinimus esant išoriniam magnetiniam laukui [3].

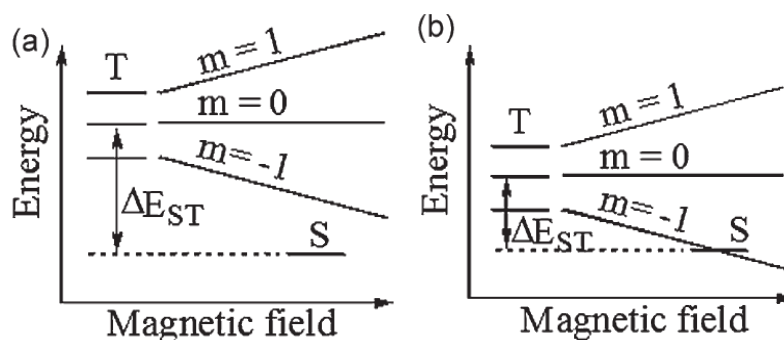
1.5.1. Intramolekulinės sužadintos būsenos magnetiniame lauke

Pagal Pauli draudimo principą, viename energiniame lygmenyje gali būti tik du elektronai, turintys skirtingus sukinius, todėl pagrindinės būsenos suminis sukinyš lygus nuliui. Sužadintos molekulės išorinio apvalkalo elektronas peršoka į aukštesnę orbitalę. Elektronų sukiniai gali būti orientuoti ta pačia arba priešinga kryptimis, todėl sužadinta molekulė gali būti dvejopų būsenų, kurių suminiai sukinių kvantiniai skaičiai yra 0 ir 1. Pirmuoju atveju sukinių projekcija gali įgyti vieną kvantinio skaičiaus vertę (0), antruoju – tris vertes (-1, 0 ir +1), todėl šios būsenos atitinkamai vadinamos singuletinėmis ir tripletinėmis. Molekulės fotoninio sužadinimo metu elektronas iš sužadintos singuletinės būsenos gali grįžti į pagrindinę būseną spindulinio šuolio metu arba nespindulinio šuolio (vidinės konversijos) metu. Taip pat elektronas gali pereiti į tripletinę būseną (interkombinacinė konversija), iš kurios vėl gali būti spindulinis arba nespindulinis šuolis į pagrindinę būseną. Tačiau, galimas ir trečias variantas, kai du intramolekuliniai eksitonai tripletinėje būsenoje pradeda sąveikauti tarpusavyje kaip elektriniai dipoliai. Tokiu atveju vienas eksitonas gražinamas atgal į singuletinę būseną – šis procesas vadinamas tripletine-tripletine anihiliacija (angl. *TTA – triplet–triplet annihilation*). Vadinasi, jei išorinis magnetinis laukas įtakoja interkombinacinę konversiją arba TTA procesą, egzistuoja magnetinio lauko efektas. Tačiau, pastebėtina, kad net silpnas išorinis magnetinis laukas (iki 1 T) tokiu atveju mažina TTA spartą dėl apsunkinto sukinių

pasikeitimo grįžtant į singuletinę būseną, todėl šiuo atveju magnetinio lauko efektas daro neigiamą poveikį fotoluminescencijai [7], [8].

1.5.2. Intermolekulinės sužadintos būsenos magnetiniame lauke

Magnetinio lauko efektą galima stebėti ekspleksuose, eksimeruose, krūvio pernašos kompleksuose ir donoro-akceptoriaus porose, nes išorinis magnetinis laukas keičia singuletinių ir tripletinių būsenų santykį [9]–[11]. Intermolekulinių būsenų atveju, kai atstumas tarp skylių ir elektronų yra palyginti mažas, išorinis magnetinis laukas sumažina energinį tarpą ΔE_{ST} tarp tripletinių ir singuletinių būsenų (4 pav., a ($m = -1$)). Tokiu atveju didinamas singuletinių-tripletinių būsenų santykis – tai vadinama teigiamu magnetinio lauko efektu, nes skatinama fotoluminescencija. Intermolekulinių būsenų atveju, kai atstumas tarp skylių ir elektronų palyginti didelis, energinis tarpas ΔE_{ST} tarp tripletinių ir singuletinių būsenų yra mažas, o išorinis magnetinis laukas jį dar labiau mažina, ir galiausiai energinis tarpas ΔE_{ST} tampa lygus nuliui (4 pav., b ($m = -1$)). Šiuo atveju iš pradžių stebimas teigiamas magnetinio lauko efektas, o po to, kai ΔE_{ST} tampa lygus nuliui ar neigiamu, stebimas neigiamas magnetinio lauko efektas.



4 pav. Energijos skirtumas ΔE_{ST} tarp tripletinių ir singuletinių būsenų, kai a) atstumas tarp skylės ir elektrono yra mažas ir b) kai atstumas – didelis [6]

1.6. Magnetinio lauko efektas. Elektroluminescencija

Išorinis magnetinis laukas gali įtakoti elektroluminescencines organinių puslaidininkių savybes tiek teigiamai, tiek neigiamai. Jau 1975 metais atlikto eksperimento metu (M. Wittmer ir kt.) nustatyta, kad patalpinus organinį šviestuką į 900 mT magnetinį lauką yra sumažinama užlaikytoji elektrofluorescencija – stebimas neigiamas magnetinio lauko efektas dėl sulėtinamo TTA proceso. Tačiau, išorinis magnetinis laukas tam tikrus organinius šviestukus, pavyzdžiui turinčius Alq₃ emiterį, gali veikti ir teigiamai [12]. Magnetinis laukas gali paveikti organinio šviesos diodo elektroluminescencines savybes labai įvairiai dėl begalinės anglies molekulinė darinių įvairovės, todėl magnetinio lauko efektas turi būti nuolat tyrinėjamas. Priklausomai nuo organinės medžiagos struktūros, fotonų emisija gali dominuoti iš singuletinių arba iš tripletinių lygmenų, kitaip tariant, gali

būti stipri elektrofluorescencija arba stipri elektrofosforescencija. Todėl siekiant įvertinti teigiamą ir neigiamą magnetinio lauko efektus būtina nagrinėti abu minėtus emisijos atvejus [6].

1.6.1. Elektrofluorescencija ir magnetinio lauko efektas

Elektrofluorescencijos magnetinio lauko efektas stebimas daugelyje organinių puslaidininkinių medžiagų. Emisijos kiekis iš singuletinių būsenų gali būti keičiamas dviem būdais: pakeičiant sukinių orientaciją prieš eksitono susidarymą arba jau susidarius eksitonui. Jeigu sukinių orientacija keičiama formuojantis poliaroninėms būsenoms, dažniausiai stebimas neigiamas magnetinio lauko efektas. Poliaronus galima išskirti į du tipus: kai poliaronas susidaro sąveikaujant injektuotiems elektronui ir skylėi (pirminis poliaronas) ir kai poliaronas susidaro suirus eksitonui dėl sąveikos su krūvininkais (antrinis poliaronas). Pastebėta, kad esant tarpusavyje nesubalansuotiems elektrodams, magnetinio lauko efektas priklauso nuo pirminių ir antrinių poliaronų santykio [13], todėl elektrofluorescencijos magnetinio lauko efektas skiriamas į du tipus – pirminį ir antrinį. Pirminis magnetinio lauko efektas dažniausiai yra teigiamas, antrinis – neigiamas. Tai reiškia, kad keičiant elektrodų tarpusavio suderinamumo laipsnį ir elektronų, skylių injekciją galima keisti santykį tarp pirminio ir antrinio magnetinio lauko efekto [6].

1.6.2. Elektrofosforescencija ir magnetinio lauko efektas

Elektrofosforescencija stebima iš sužadintų eksitoninių būsenų, kurios atsiranda dėl stiprios sukinių orbitalių tarpusavio sąveikos, kuri sukuriama esant sunkiųjų metalų kompleksų struktūroms. Šios sunkiųjų metalų struktūros padidina ne tik molekulės viduje esančių sukinių ir orbitalių sąveiką, bet ir tarpmolekulinę sukinių ir orbitalių sąveiką. Tuo tarpu organinės puslaidininkinės medžiagos pasižymi labai silpnomis tarpmolekulinėmis sukinių ir orbitalių sąveikomis, todėl išorinis magnetinis laukas gali įtakoti singuletinių ir tripletinių šuolių santykį. Padidinus tarpmolekulinį atstumą galima sumažinti tarpmolekulines sukinių ir orbitalių sąveikas, tačiau palikti molekulės viduje susidarančias sukinių ir orbitalių sąveikas nepakeistas. Tokiu atveju magnetinis laukas gali didinti singuliatinių poliaronų skaičių tripletinių poliaronų sąskaita – tai teigiamas magnetinio lauko efektas [14].

2. TYRIMO METODAI

2.1. Tiriamos medžiagos

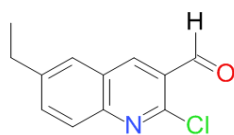
Šio darbo metu tirti dviejų tipų organiniai junginiai, tai chinolino ir naftiridino junginiai. Chinolino dariniai pasižymi dideliu bioaktyvumu, todėl medicinos moksle jie plačiai ištyrinėti ir naudojami gydymui kaip antibakterinės medžiagos [15]–[18]. Ilgainiui buvo manoma, kad chinolino darinių pritaikymas apsiriboja medicina, tačiau 2012 m. pastebėta, kad chinolino dariniai gali būti pritaikyti optikoje ir optoelektronikoje kaip fluorescenciniai dažai, krūvio pernešėjai ar emisiniai sluoksniai organiniuose šviesos dioduose [19]. Naftiridino darinių tyrinėjimo ir pritaikymo pagrindas taip pat buvo medicinos sritis dėl analogiškų antibakterinių, antimikrobinų ir antikancerogeninių savybių [20]–[22]. Tačiau, taip pat kaip ir chinolino darinių atveju, 2012-2013 m. pristatyti net keli moksliniai darbai aprašantys naftiridino darinių panaudojimo krūvio pernašoje bei organiniuose šviesos dioduose galimybes [23]–[25].

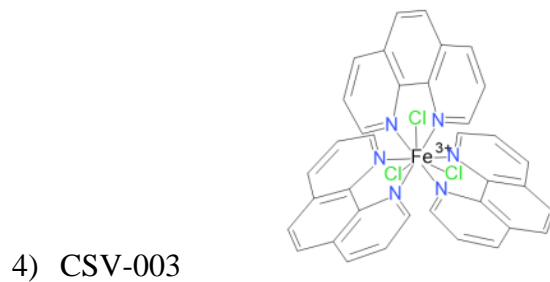
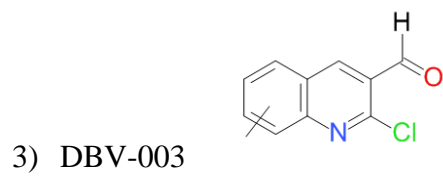
Darbo metu naudota identiška šviesos diodams sluoksninė sandara – keičiamas tik emisinis sluoksnis (2.1 pav.). Ant stiklo padėklo suformuotas anodas iš laidaus skaidraus indžio alavo oksido (ITO). Sekantis – skyles pernešantis sluoksnis TPD (N,N'-difetil-N,N'-bis(3-metilfenil)-[1,1'-bifenilo]-4,4'-diaminas), kuriame skylių judris yra kelis kartus didesnis nei elektronų. Toliau seka emisinis sluoksnis, kuriame vyksta šviesos generacija rekombinuojant krūvininkams. Emisinis sluoksnis užklotas skyles stabdančiu sluoksniu TmPyPB (1,3,5-tri[(3-piridil)-fen-3-il]benzenas), kuris tuo pačiu gerai praleidžia elektronus. Toliau – elektronus pernešantis sluoksnis Alq₃ (tris-(8-hidroksichinolinas)). Ličio fluorida sluoksnis naudojamas siekiant pagerinti adheziją. Ant šio sluoksnio formuojamas aliuminio (Al) kontaktas. Visos sandaros storis ne didesnis kaip 200 nm. Iš viso ištirta 10 sandarų su tokiais emisiniais sluoksniais:

- 1) Kontrolinis (be emisinio sluoksnio) – ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al;

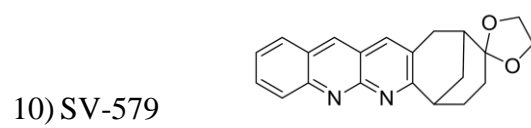
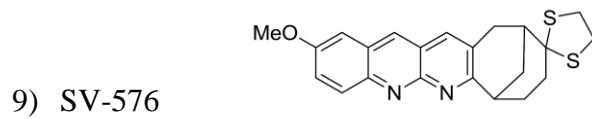
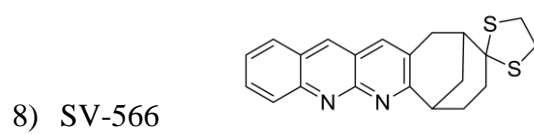
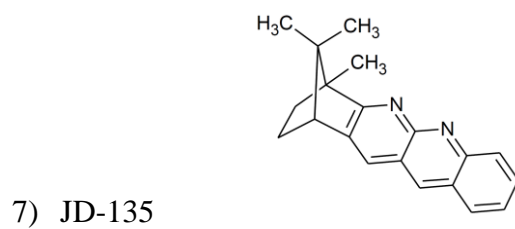
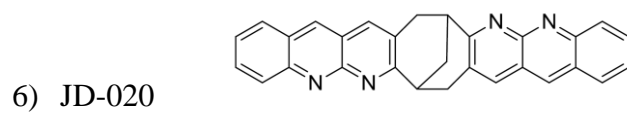
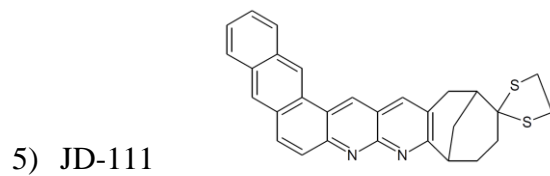
Chinolino dariniai:

- 2) DBV-002





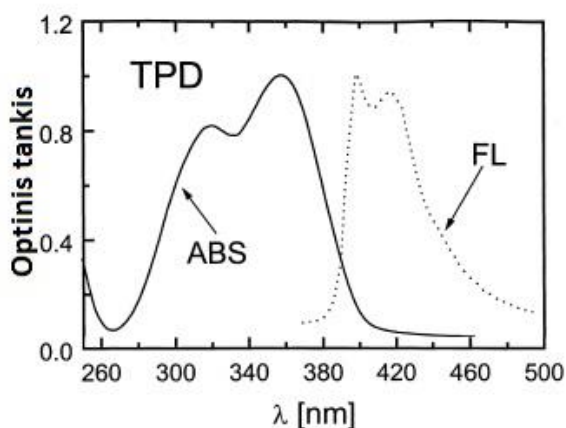
Naftiridino dariniai:



Katodas – Al
Ličio Fluoridas – LiF
Elektronus pernešantis sluoksnis – Alq ₃
Skylių blokavimo sluoksnis – TmPyPB
Emisinis sluoksnis
Skyles pernešantis sluoksnis – TPD
Anodas – ITO
Stiklinis padėklas

2.1 pav. Organinio šviečiančio darinio sandara

Pirmoji sandara naudota kaip etalonas siekiant įvertinti emisinio sluoksnio įtaką magnetinio lauko efektui. Šios sandaros teoriniai sugerties ir fluorescencijos spektrai, nulemti TPD sluoksnio, parodyti 2.2 pav.



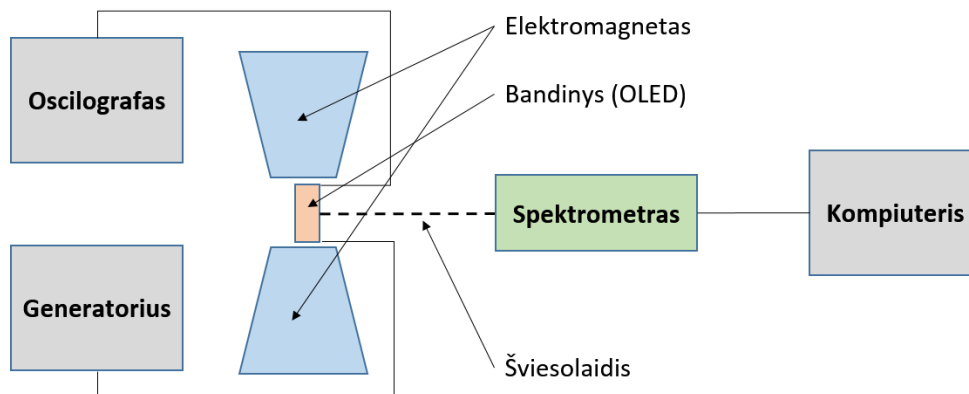
2.2 pav. TPD medžiagos absorbcijos (ABS) ir fluorescencijos (FL) spektrai [26]

2.2. Tyrimo eiga

Eksperimento metu registruoti sandarų, kurios patalpintos magnetiniame lauke, spektrai regimojoje srityje siekiant įvertinti magnetinio lauko efekto poveikį elektroluminescencijai. Matavimo schema parodyta 2.3 pav.

Sandara patalpinama tarp elektromagneto (LakeShore Electromagnet, Lake Shore Cryotronics, Inc.) polių – tokiu būdu galima kontroliuoti sandarą veikiantį magnetinį lauką. Prie sandaros elektrodų prijungiamas generatorius (Tektronix AFG 3011, Tektronix, Inc.), kurio įtampa injektuoja krūvininkus į diodą ir sukuria šviesos generaciją. Įtampa ir srovė stebėta osciloskopu (Tektronix TDS 2022C, Tektronix, Inc.). Sugeneruota spinduliuotė šviesolaidžiu nukreipiama į spektrometrą (Ocean Optics USB4000, Ocean Optics, Inc.), kuris valdomas Ocean Optics

SpectraSuite programine įranga (Ocean Optics, Inc.). Tyrimo metu vieno spektro matavimo trukmė – 1 s, vidurkinamų spektrų skaičius – 100.



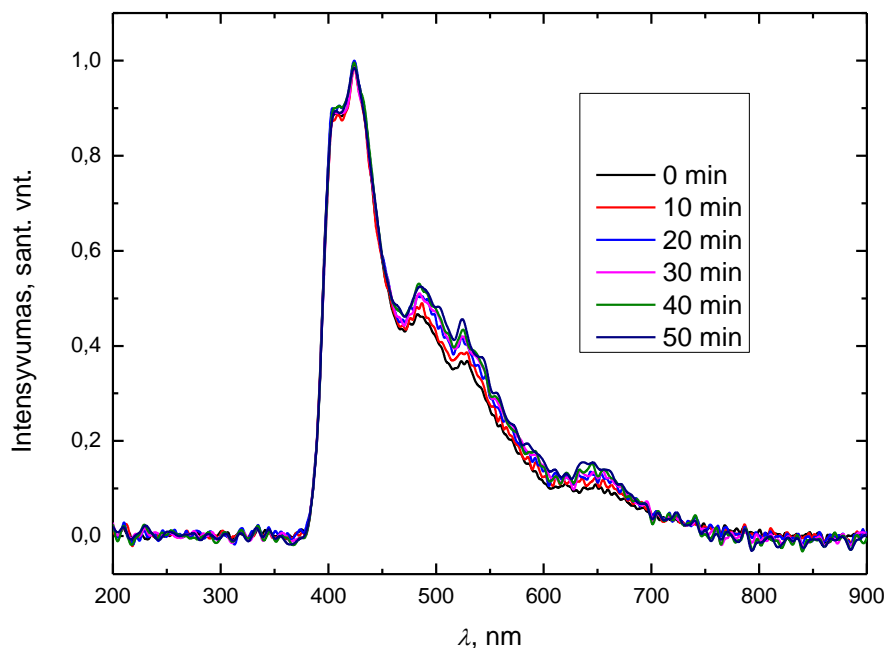
2.3 pav. Šviesos spektrų registravimo schema

Siekiant įvertinti sandaros degradacijos bėgant laikui daromą įtaką rezultatams, matavimai atliekami lygiagrečiai – tiriami bandiniai, patalpinti tarp elektromagneto polių, matuojami tiek su magnetiniu lauku, tiek be jo. Pirmiausia registruojamas sandaros elektroluminescencijos spektras be magnetinio lauko. Po to įjungiamas elektromagnetas, parenkama pradinė magnetinio lauko stiprumo vertė ir atliekamas spektro registravimas. Magnetinis laukas vėl išjungiamas ir registruojamas atraminis spektras (vertinama sandaros degradacija praėjus laikui, reikalingam užregistruoti spektrą esant magnetiniam laukui). Toliau procedūra kartojama kol pasiekiamas maksimali pasirinkta magnetinio lauko stiprumo vertė, t. y. apytiksliai 1500 mT.

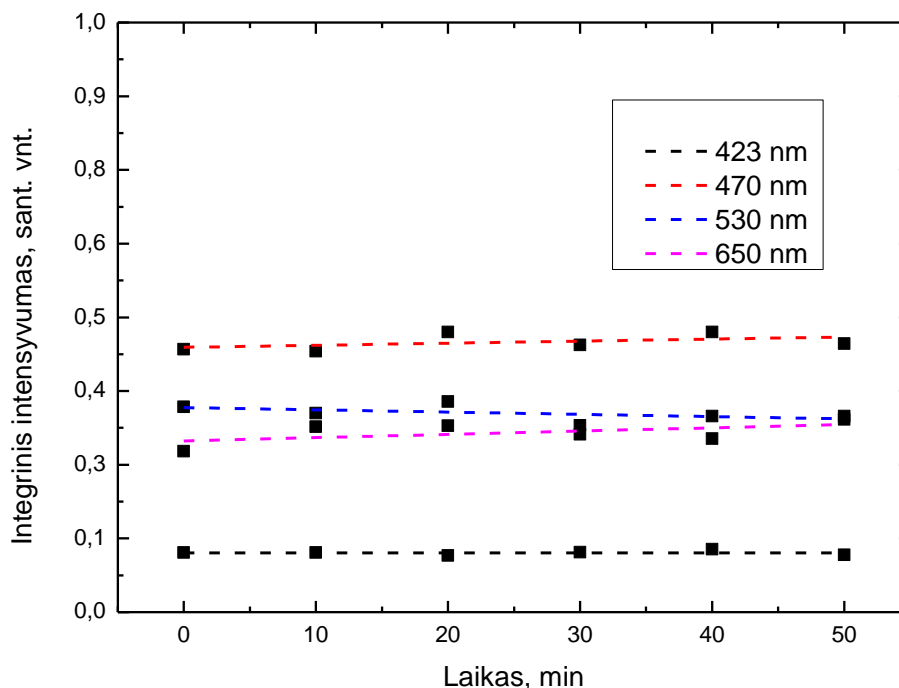
3. REZULTATAI

3.1. Kontrolinės šviečiančios sandaros spektrinė analizė

Kontrolinės šviečiančios sandaros (be emisinio sluoksnio) spektrai, registruoti bėgant laikui kas 10 min, parodyti 3.1 pav. Pastebėta, kad tokios sandaros intensyvios spektrinės juostos atitinka skyles pernešantį sluoksnį sudarančios medžiagos TPD fluorescencijos spektre esančias juostas (žr. 2.2 pav.), todėl tikėtina, kad didžiausią įtaką generuojamos spinduliuotės spektriniams parametrams kontrolinės šviečiančios sandaros atveju turi TPD sluoksnis. Šios sandaros spektruose stebimos keturios smailės ties 423 nm, 470 nm, 530 nm ir 650 nm, tačiau, iš jų sunku įvertinti degradacijos įtaką rezultatams. Todėl, siekiant įvertinti, ar bėgant laikui kinta sandaros generuojama spinduliuotė ties atitinkamais bangos ilgiais, suskaičiuotas plotas po kiekviena smaile ir įvertinta, ar yra pastebimas intensyvumo pokytis. Atidėjus integruoto intensyvumo priklausomybę nuo laiko nustatyta, kad bėgant laikui smailių integrinis intensyvumas ties 423 nm, 470 nm, 530 nm ir 650 nm išlieka pastovus (žr. 3.2 pav.) – galima nepaisyti kontrolinės sandaros degradacijos.

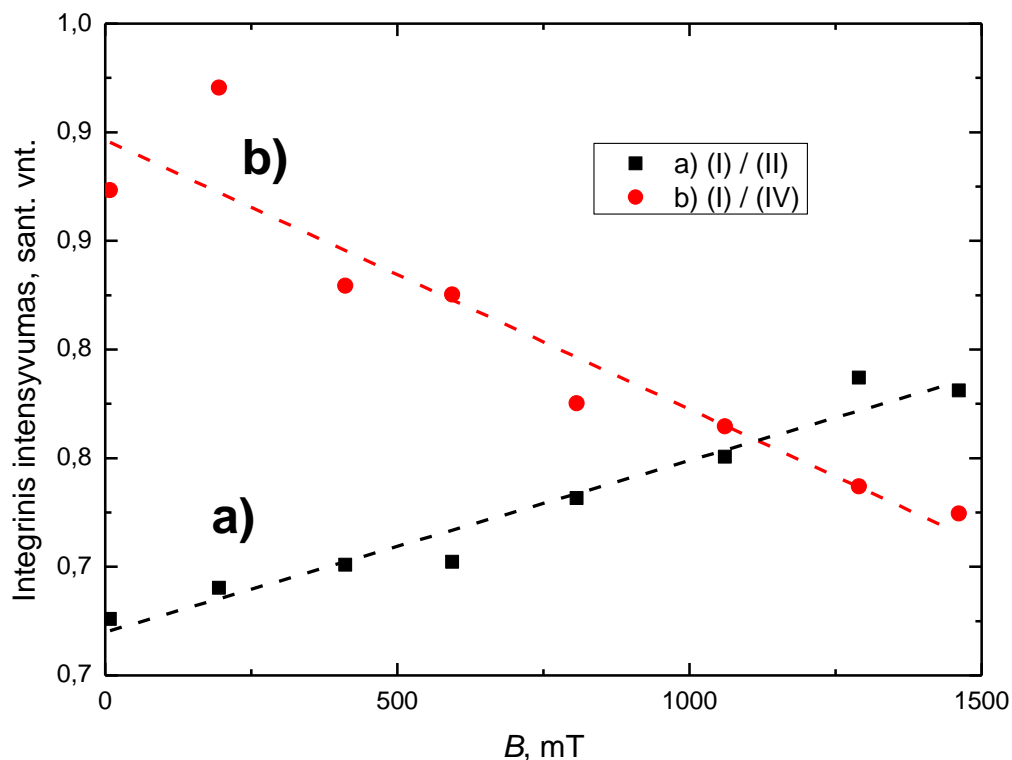


3.1 pav. Kontrolinės šviečiančios sandaros (be emisinio sluoksnio) spektrai skirtingais laiko momentais



3.2 pav. Kontrolinės šviečiančios sandaros smailių ties 423 nm, 470 nm, 530 nm ir 650 nm integrinio intensyvumo priklausomybė nuo laiko

Šviečiančią sandarą patalpinus skirtingo stiprio magnetiniame lauke užregistruoti spektrai analizuoti analogiška tvarka kaip aprašyta aukščiau – suskaičiuoti plotai po keturiomis smailėmis ties 423 nm, 470 nm, 530 nm ir 650 nm ir įvertinta integrinio intensyvumo priklausomybė nuo magnetinio lauko. Tačiau šiuo atveju siekiant įvertinti, kaip kinta smailių intensyvumas tarpusavyje, buvo tiriamas santykis tarp pirmosios ir antrosios smailės integrinių intensyvumų (3.3 pav., a) bei santykis tarp pirmosios ir ketvirtosios smailių integrinių intensyvumų (3.3 pav., b). Nustatyta, kad santykis tarp pirmosios ir antrosios smailės didėja. Tai reiškia, kad mažėja spindulinių šuolių skaičius iš singuletinių būsenų. Taip pat nustatyta, kad santykis tarp pirmosios ir ketvirtosios smailės mažėja. Tai reiškia, kad didėja spindulinių šuolių skaičius iš tripletinių lygmenų. Vadinasi, patalpinus kontrolinę sandarą be emisinio sluoksnio magnetiniame lauke, didėjant magnetinio lauko indukcijai stebimas neigiamas magnetinio lauko efektas sandaros elektroliuminescencinėms savybėms.

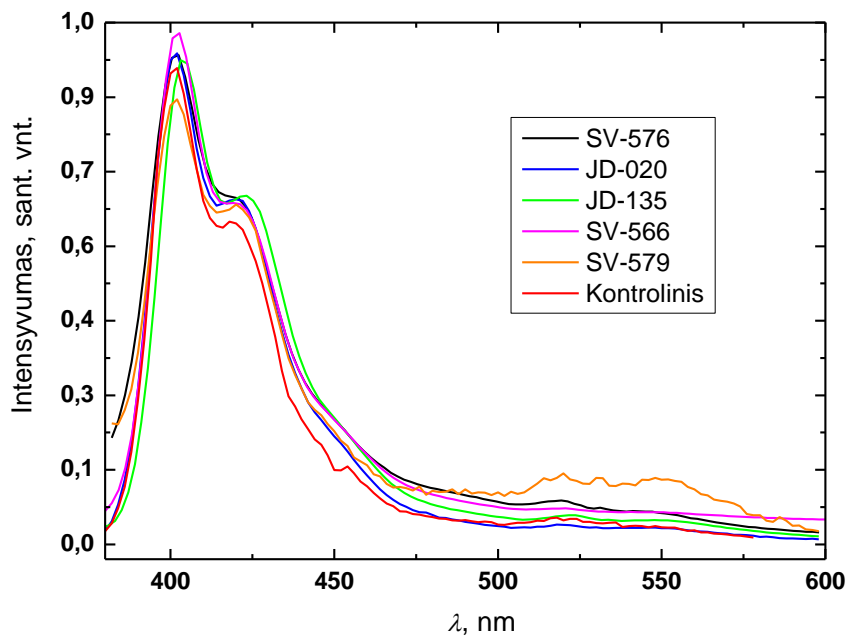


3.3 pav. Kontrolinės sandaros smailių ties 423 nm ir 470 nm integrinių intensyvumų santykio (a) ir smailių ties 423 nm ir 650 nm integrinių intensyvumų santykio (b) priklausomybė nuo magnetinio lauko indukcijos

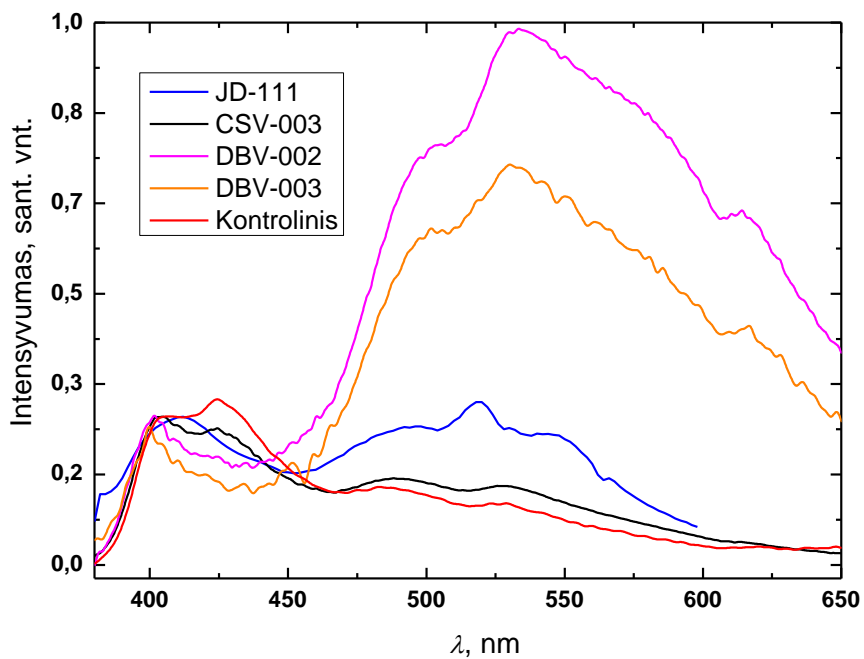
3.2. Tiriamųjų šviečiančių sandarų elektroliuminescencijos spektrų analizė

Turint kontrolinės sandaros spektrinės analizės rezultatus galima vertinti sandarų su skirtingais emisiniais sluoksniais spektrus. Svarbu nustatyti, ar užregistruotame sandaros spektre matomos juostos yra charakteringos būtent emisiniam sluoksniui, ar tai tėra kitų sluoksnių (tirtų kontrolinės sandaros atveju) elektroliuminescencijos spektrai. Užregistravus visų devynių sandarų su emisiniais sluoksniais spektrus pastebėta, kad dalies sandarų (JD-020, JD-135, SV-566, SV-576, SV-579) spektrų sudėtis yra analogiška kontrolinės sandaros spektrui (žr. 3.4 pav.). Vadinasi nėra stebima elektroliuminescencija iš emisinių sluoksnių. Patalpinus šias sandaras magnetiniame lauke fiksuojami analogiški reiškiniai, kaip kontrolinės sandaros atveju, todėl tolimesnė šių sandarų spektrų, registruotų magnetiniuose laukuose, analizė nevykdyta.

DBV-002, DBV-003, JD-111, CSV-003 sandarų spektrai turi intensyvias juostas didesnių bangos ilgių srityje (žr. 3.5 pav.), todėl atlikta išsamesnė šių sandarų emituotos šviesos spektrinė analizė įvertinant degradacijos laike įtaką bei magnetinio lauko efektą.



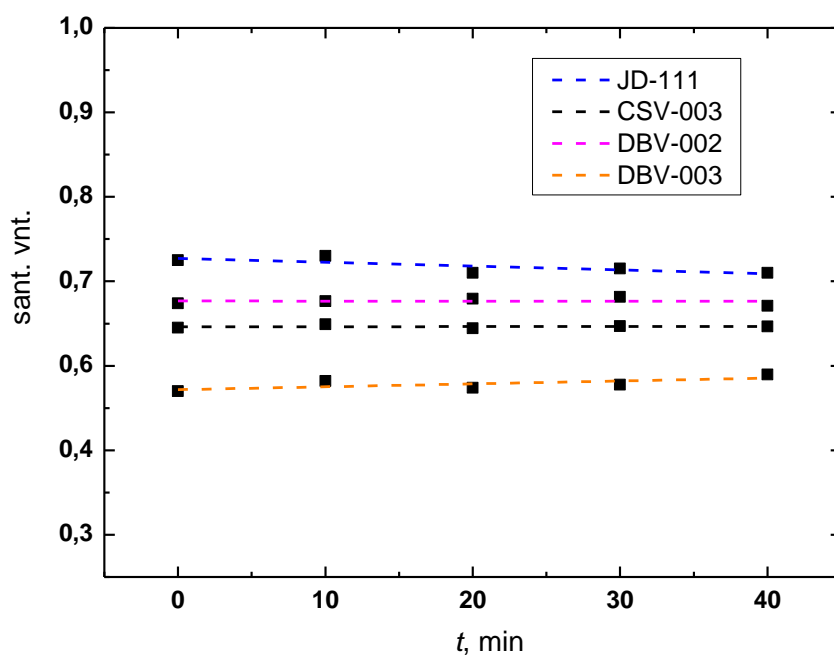
3.4 pav. Sandaros, kuriose elektroluminescencija iš emisinių sluoksnių nestebima



3.5 pav. Sandaros, kuriose stebima elektroluminescencija iš emisinių sluoksnių

3.6 pav. parodyta šių keturių sandarų, kurių spektrai turi intensyvias juostas didesnių bangos ilgių srityje, santykio tarp singuletinių ir tripletinių šuolių priklausomybė nuo laiko – įvertinama degradacijos laike įtaka rezultatams. Santykis tarp singuletinių ir tripletinių šuolių

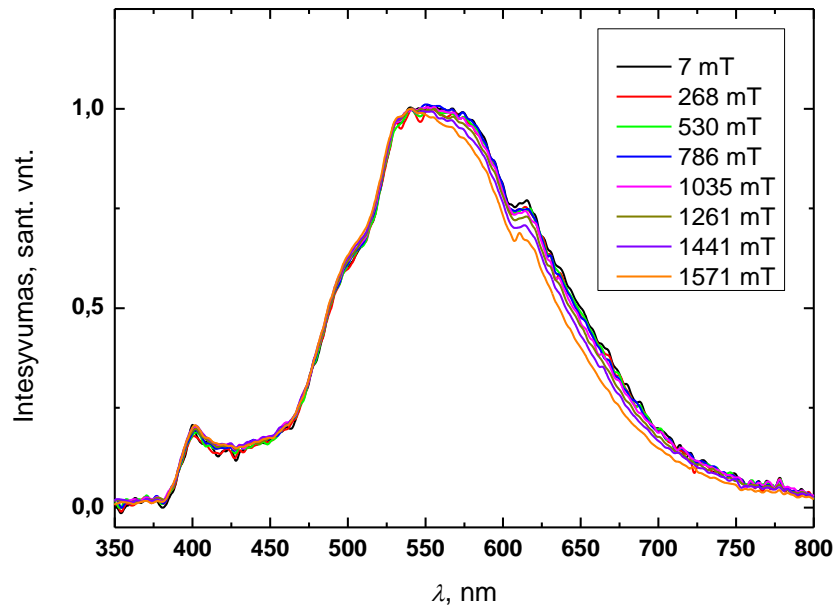
apskaičiuojamas analogiškai kaip ir kontrolinės sandaros atveju – įvertinamas integrinis juostų intensyvumas. Santykiui tarp singuletinių ir tripletinių šuolių apskaičiuoti kiekvienos sandaros atveju pasirinktos spektrinės juostos, kurių centrai yra ties: 519 nm ir 548 nm – JD-111 sandarai; 489 nm ir 620 nm – CSV-003 sandarai; 534 nm ir 614 nm – DBV-002 sandarai; 531 nm ir 618 nm – DBV-003 sandarai. Matome, kad santykis tarp singuletinių ir tripletinių šuolių nepriklauso nuo laiko – visų keturių sandarų spektriniais parametrams degradacija įtakos neturi.



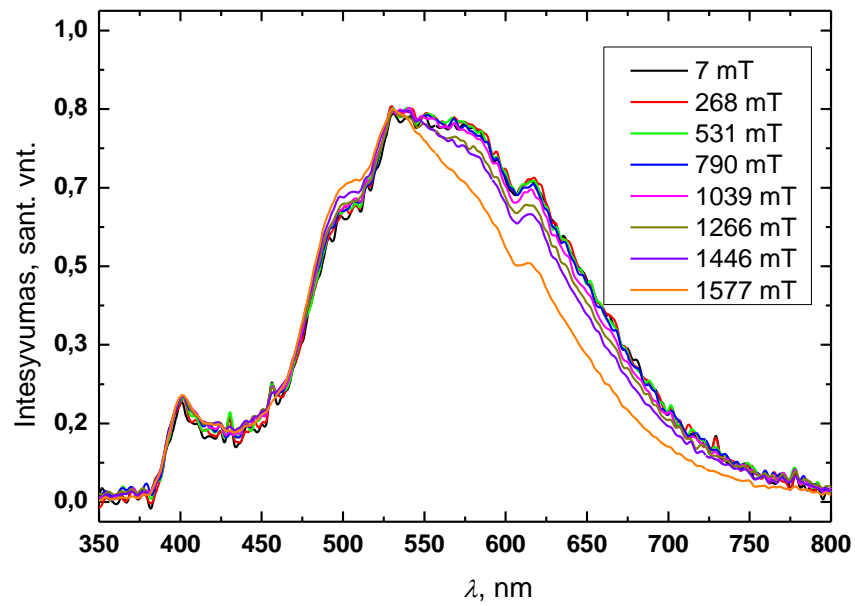
3.6 pav. Santykio tarp singuletinių ir tripletinių šuolių priklausomybė nuo laiko

3.3. Tiriamųjų sandarų elektroliuminescencijos tyrimas magnetiniame lauke

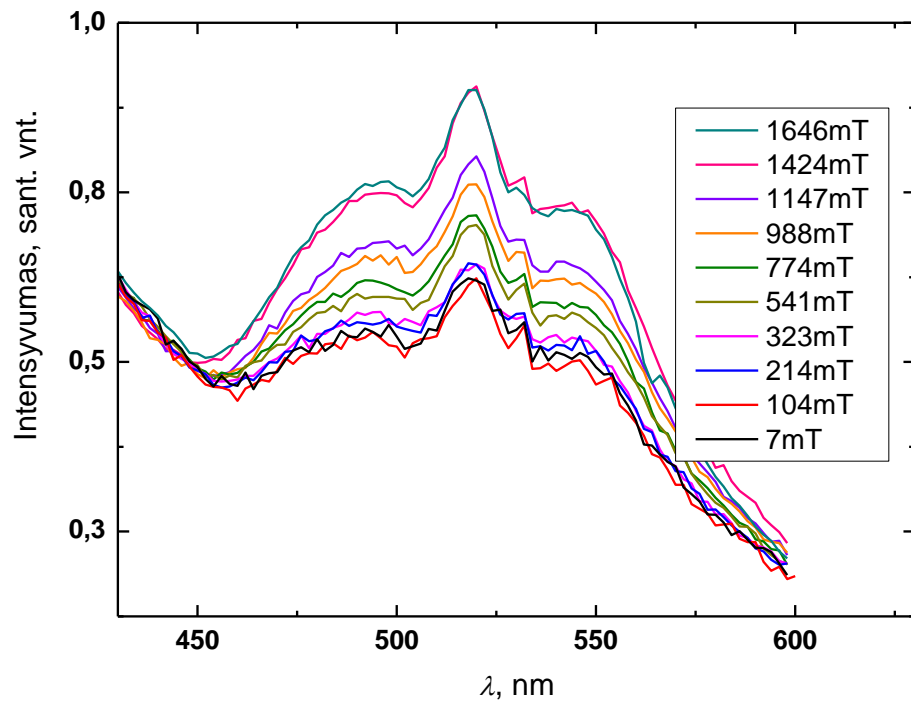
Tiriamųjų sandarų DBV-002, DBV-003, JD-111, CSV-003 elektroliuminescencijos spektrai esant skirtingo stiprumo išoriniam magnetiniam laukui parodyti atitinkamai 3.7-3.10 pav. Iš šių spektrų galima pastebėti, kad sandaroms su DBV-002 ir DBV-003 emisiniais sluoksniais išorinis magnetinis laukas daro įtaką, tuo tarpu spręsti apie JD-111 ir CSV-003 sandaras sunku dėl plačių triukšmingų persidengiančių juostų. Todėl spektrinė analizė toliau vykdyta analogiška metodika kaip ir kontrolinės sandaros atveju (žr. 3.1 skyrių) skaičiuojant santykį tarp singuletinių ir tripletinių juostų integrinių intensyvumų.



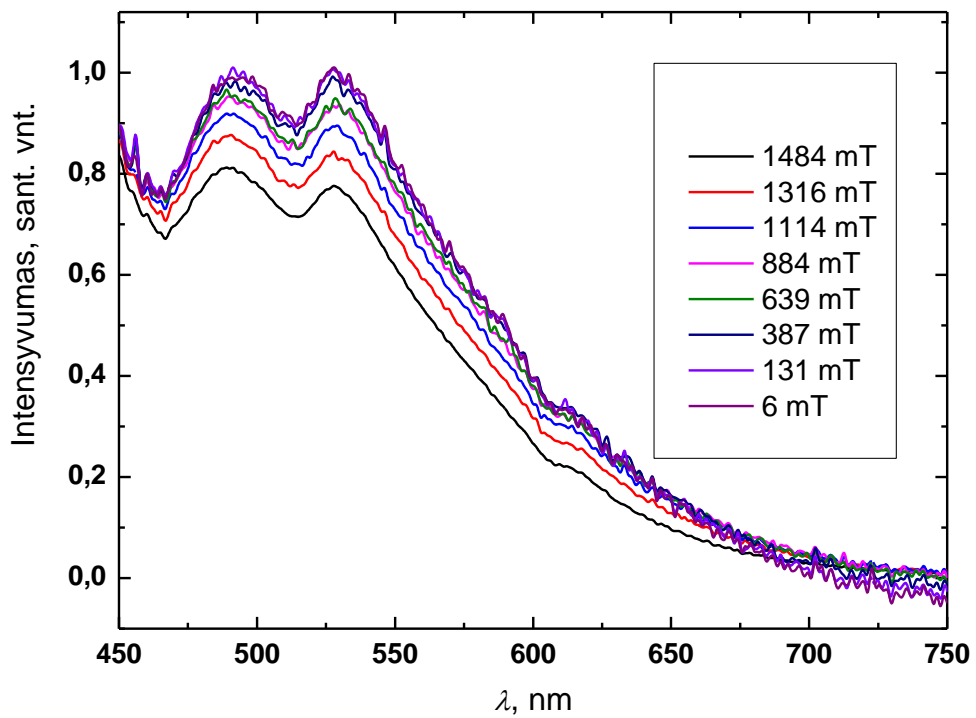
3.7 pav. Tiriamosios sandaros su DBV-002 emisiniu sluoksniu spektrai esant skirtingai magnetinio lauko indukcijai



3.8 pav. Tiriamosios sandaros su DBV-003 emisiniu sluoksniu spektrai esant skirtingai magnetinio lauko indukcijai

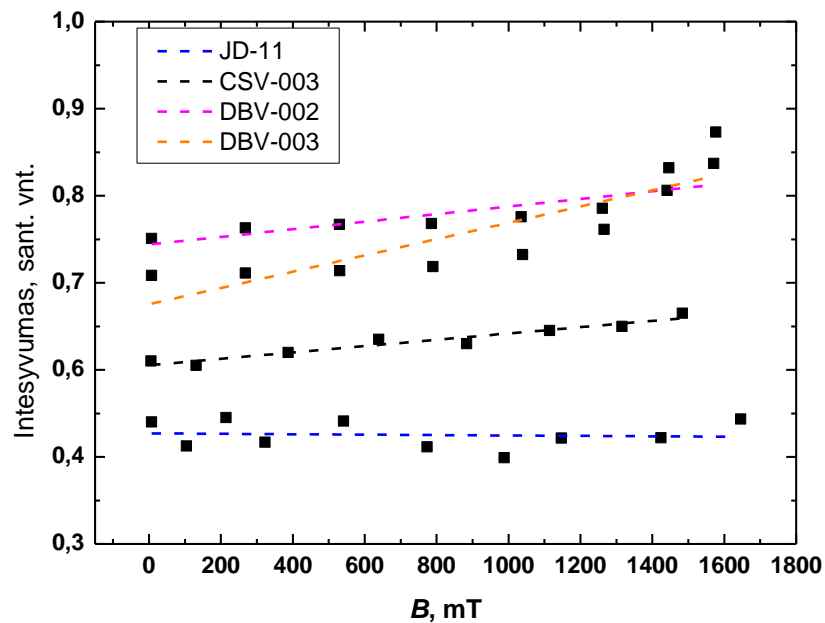


3.9 pav. Tiriamosios sandaros su JD-111 emisiniu sluoksniu spektrai esant skirtingai magnetinio lauko indukcijai



3.10 pav. Tiriamosios sandaros su CSV-003 emisiniu sluoksniu spektrai esant skirtingai magnetinio lauko indukcijai

Santykiui tarp singuletinių ir tripletinių šuolių apskaičiuoti kiekvienos sandaros atveju pasirinktos spektrinės juostos, kurių centrai yra ties: 519 nm ir 548 nm – JD-111 sandarai; 489 nm ir 620 nm – CSV-003 sandarai; 534 nm ir 614 nm – DBV-002 sandarai; 531 nm ir 618 nm – DBV-003 sandarai. Šie santykiai suskaičiuoti esant skirtingo magnetinio lauko stiprio vėrtėms ir parodyti grafiškai 3.11 pav.



3.11 pav. Santykio tarp singuletinių ir tripletinių šuolių priklausomybė nuo magnetinio lauko indukcijos

Didžiausia santykio tarp singuletinių ir tripletinių šuolių priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko indukcijos stebima sandaros su DBV-003 emisinius sluoksniais. Kadangi daugėja singuletinių šuolių tripletinių šuolių atžvilgiu, magnetinio lauko efektas yra teigiamas. Panašus, tačiau šiek tiek mažesnis santykio tarp singuletinių ir tripletinių šuolių kilimas stebimas sandaros su DBV-002 emisiniu sluoksniu atveju. Šiuo atveju taip pat stebimas teigiamas magnetinio lauko efektas. Su trečiuoju chinolino dariniu – CSV-003 – tikėtasi dvejopų rezultatų dėl molekulės centre esančio geležies (Fe) atomo. Viena vertus, geležis yra feromagnetikas, todėl gali labai jautriai reaguoti į išorinį magnetinį lauką. Antra vertus, centre esantis geležies atomas gali atlikti gaudyklės vaidmenį – dauguma elektronų gali rekombinuoti būtent ties geležies atomu taip užkertant kelią efektyviai elektroliuminescencijai iš emisinio sluoksnio. Tačiau panašu, kad abu rezultatai yra vienodai tikėtini – nežymus teigiamas magnetinio lauko efektas rodo, kad geležies atomas gali turėti įtakos elektroliuminescencijai, kai struktūra patalpinama išoriniame magnetiniame lauke. Neatmestina

galimybė, kad teigiamas magnetinio lauko efektas tėra chinolino grupės sąlygotas reiškinys, kuris maskuoja geležies atomo įtaką elektroliuminescencijai. Tuo pačiu tikėtinas ir geležies kaip gaudyklės reiškinys, nes emisinio sluoksnio spektrinės juostos labai neintensyvios, struktūroje dominuoja TPD sluoksnio spektras.

Naftiridino grupės atveju, tiriant sandarą su JD-111 emisiniu sluoksniu, nustatyta, kad santykis tarp singuletinių ir tripletinių šuolių nepriklauso nuo išorinio magnetinio lauko indukcijos, todėl laikoma kad magnetinio lauko efekto šiuo atveju nėra.

IŠVADOS

1. Patalpinus kontrolinę šviečiančią sandarą, kurios sluoksninė struktūra ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al, magnetiniame lauke (iki 1,5 T), stebimas neigiamas magnetinio lauko efektas – mažėja santykis tarp singuletinių ir tripletinių šuolių.
2. Sandarų su JD-020, JD-135, SV-566, SV-576 ir SV-579 emisiniais sluoksniais elektroliuminescencijos spektruose dominuoja TPD sluoksnio emisinės juostos. Patalpinus šias sandaras į magnetinį lauką pokyčių spektruose nepastebėta.
3. Sandarų su DBV-002, DBV-003, JD-111 ir CSV-003 emisiniais sluoksniais spektrai turi charakteringas juostas ilgesnių bangų srityje. Šių sandarų degradacija bėgant laikui magnetinio lauko tyrimų rezultatams įtakos neturi.
4. Sandaros, kurių emisinį sluoksnį sudaro chinolino dariniai (DBV-002, DBV-003, CSV-003), patalpintos į magnetinį lauką pasižymi teigiamu magnetinio lauko efektu – didėja singuletinių šuolių tikimybė. Chinolino molekulės viduryje esantis geležies atomas, kai sandara patalpinta magnetiniame lauke, gali turėti įtakos emisijos spektrui, tačiau šį efektą maskuoja to paties geležies atomo skatinama rekombinacija.
5. Patalpinus sandarą, kurios emisinį sluoksnį sudaro naftiridino darinys JD-111, į magnetinį lauką jokių pokyčių spektre neįvyko, t. y. singuletinių ir tripletinių šuolių santykis nepriklauso nuo magnetinio lauko indukcijos.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] J. Ward, *History of transistors, Volume 1, The first germanium hobbyist transistors*. 2009.
- [2] S. Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai*. Vilnius: Progretus, 2008.
- [3] X. R. Wang and S. J. Xie, “A theory for magnetic-field effects of nonmagnetic organic semiconducting materials,” *Europhys. Lett.*, vol. 92, no. 5, p. 4, 2010.
- [4] G. Tamulaitis and G. Juška, *Energiją taupančios puslaidininkinės technologijos*. Vilnius: Progretus, 2008.
- [5] S. Baranovski, *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [6] B. Hu, L. Yan, and M. Shao, “Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 14–15, pp. 1500–1516, 2009.
- [7] S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo, “Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 12, p. 125328, Mar. 2007.
- [8] W. Staroske, M. Pfeiffer, K. Leo, and M. Hoffmann, “Single-Step Triplet-Triplet Annihilation: An Intrinsic Limit for the High Brightness Efficiency of Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 19, p. 197402, May 2007.
- [9] F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama, A. Watanabe, and S. Tero-Kubota, “Carrier Generation Process on Photoconductive Polymer Films as Studied by Magnetic Field Effects on the Charge-Transfer Fluorescence and Photocurrent,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 18, pp. 8707–8717, May 2005.
- [10] P. Gilch, C. Musewald, and M. E. Michel-Beyerle, “Magnetic field dependent picosecond intersystem crossing. The role of molecular symmetry,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 325, no. 1–3, pp. 39–45, Jul. 2000.
- [11] Z. Xu and B. Hu, “Photovoltaic Processes of Singlet and Triplet Excited States in Organic Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 17, pp. 2611–2617, 2008.
- [12] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, P. Di Marco, and V. Fattori, “Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 380, no. 5–6, pp. 710–715, Oct. 2003.
- [13] A. H. Davis and K. Bussmann, “Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris(8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq₃)/N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB) bilayers,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 22, no. 4, p. 1885, 2004.

- [14] Y. Wu, Z. Xu, B. Hu, and J. Howe, "Tuning magnetoresistance and magnetic-field-dependent electroluminescence through mixing a strong-spin-orbital-coupling molecule and a weak-spin-orbital-coupling polymer," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 3, p. 35214, Jan. 2007.
- [15] B. Mistry and S. Jauhari, "Synthesis and characterization of some quinoline based azetidinones and thiazolidinones as antimicrobial agents," vol. 2, no. 6, pp. 332–343, 2010.
- [16] S. S. Sonar, S. A. Sadaphal, R. U. Pokalwar, B. B. Shingate, and M. S. Shingare, "Synthesis and Antibacterial Screening of New tetrazolo [1 , 5-a] quinoline Derivatives," no. March, 2010.
- [17] R. Khidre, O. S. View, and R. Khidre, "2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde II : Synthesis , Reactions , and Applications 2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde II :," no. February 2016, 2013.
- [18] M. A. Kerry, G. W. Boyd, S. P. Mackay, O. Meth-cohn, and L. Platt, "The synthesis of benzo [h] quinolines as topoisomerase inhibitors," no. v, pp. 2315–2321, 1999.
- [19] J. M. Chem, A. Goel, V. Kumar, S. P. Singh, A. Sharma, and S. Prakash, "Non-aggregating solvatochromic bipolar benzo [f] quinolines and benzo [a]," pp. 14880–14888, 2012.
- [20] D. Bouzard, P. Di Cesare, M. Essiz, J. P. Jacquet, B. Ledoussal, P. Remuzon, R. E. Kessler, and J. Fung-Tomc, "Fluoronaphthyridines as antibacterial agents. 4. Synthesis and structure-activity relationships of 5-substituted 6-fluoro-7-(cycloalkylamino)-1,4-dihydro-4-oxo-1,8-naphthyridine-3-carboxylic acids," *J. Med. Chem.*, vol. 35, no. 3, pp. 518–525, Feb. 1992.
- [21] P. Luigi Ferrarini, C. Manera, C. Mori, M. Badawneh, and G. Saccomanni, "Synthesis and evaluation of antimycobacterial activity of 4-phenyl-1,8-naphthyridine derivatives," *Farm.*, vol. 53, no. 12, pp. 741–746, Dec. 1998.
- [22] Y. Tsuzuki, K. Tomita, K. Shibamori, Y. Sato, S. Kashimoto, and K. Chiba, "Synthesis and Structure - Activity Relationships of Novel 7-Substituted Antitumor Agents . Part 2," pp. 2097–2109, 2004.
- [23] L. Xiao, X. Xing, Z. Chen, B. Qu, H. Lan, Q. Gong, and J. Kido, "Highly Efficient Electron-Transporting / Injecting and Thermally Stable Naphthyridines for Organic Electrophosphorescent Devices," pp. 1323–1330, 2013.
- [24] A. Fernández-Mato, M. D. García, C. Peinador, J. M. Quintela, M. Sánchez-Andújar, B. Pato-Doldán, M. A. Señarís-Rodríguez, D. Tordera, and H. J. Bolink, "Polymorphism-Triggered Reversible Thermochromic Fluorescence of a Simple 1,8-Naphthyridine," *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, no. 2, pp. 460–464, Feb. 2013.
- [25] A. Fernandez-Mato, J. M. Quintela, and C. Peinador, "Novel naphthyridine-based compounds in small molecular non-doped OLEDs: synthesis, properties and their versatile applications for

- organic light-emitting diodes,” *New J. Chem.*, vol. 36, no. 8, pp. 1634–1640, 2012.
- [26] W. Stampor, “Electromodulation of fluorescence in hole-transporting materials (TPD, TAPC) for organic light-emitting diodes,” *Chem. Phys.*, vol. 256, no. 3, pp. 351–362, 2000.

ORGANINIŲ ŠVIESOS DIODŲ ELEKTROLIUMINESCENCIJOS SAVYBIŲ TYRIMAS MAGNETINIUOSE LAUKUOSE

Domantas Ozerenskis

SANTRAUKA

Yra žinoma, kad išorinis magnetinis laukas gali keisti organinių šviesos diodų spektrines charakteristikas – elektroliuminescenciją, fotoluminescenciją, fotosrovę bei injekuojamą srovę. Dėl organinių darinių įvairovės yra ištirta tik maža dalis organinių šviesos diodų, todėl ši tyrimų kryptis yra aktuali ir perspektyvi. Šio darbo tikslas ištirti magnetinio lauko efektą elektroliuminescencijai organiniuose šviesą emituojančiose sandarose, kurių sluoksninė sandara ITO/TPD/**Emisinis sluoksnis**/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al. Ištirtos 9 sandaros su skirtingais emisiniais chinolino ir naftiridino darinių sluoksniais ir palyginti su kontroliniu bandiniu ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al (be emisinio sluoksnio). Nustatyta, kad kontroliniame bandinyje, kai nėra emisinio sluoksnio, stebimas neigiamas magnetinio lauko efektas – mažėja singuletinių ir tripletinių šuolių santykis. Esant emisiniam sluoksniui iš chinolino darinių stebimas teigiamas magnetinio lauko efektas – didėja singuletinių šuolių tikimybė. Chinolino darinius pakeitus naftiridino dariniais, magnetinio lauko efekto nėra – singuletinių ir tripletinių šuolių tikimybės nepriklauso nuo išorinio magnetinio lauko.

ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES: THE INVESTIGATION OF ELECTRO-LUMINESCENCE PROPERTIES IN THE MAGNETIC FIELDS

Domantas Ozerenskis

SUMMARY

It is well known that magnetic field can change organic light emitting diodes spectral characteristics such as electroluminescence, photoluminescence, photocurrent and injection current. Only a small part of the organic light emitting diodes are investigated because of huge diversity of organic compounds. That makes this are of investigation very promising. The aim of this work is to investigate magnetic field effect in organic light emitting structures with ITO/TPD/**Emitting layer**/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al layer structure. Nine structures having different quinoline and naphthyridine emitting layers were investigated and compared with a control sample ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al (structure without emitting layer). It was determined, that in the control sample with the absence of emitting layer, the negative magnetic field effect is being observed – the ratio of singlet-triplet jumps is decreasing. Structures with quinoline based emitting layers shows positive magnetic field effect – the ratio of singlet-triplet jumps is increasing. No magnetic field effect was observed when quinoline emitting layers were changed to naphthyridine layer.