

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Kieto kūno elektronikos katedra

Ernesta Bužavaitė

MĖLYNOS ŠVIESOS ORGANINIŲ ŠVIESĄ EMITUOJANČIŲ PRIETAISŲ CHINOLINO
PAGRINDU FORMAVIMAS BEI FOTOELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

(Medžiagotyra ir puslaidininkių fizika)

Studentas

Darbo vadovas

Recenzentas

Katedros vedėjas

Ernesta Bužavaitė

Prof. dr. (HP) Kęstutis Arlauskas

Doc. dr. Vygintas Jankauskas

Prof. dr. (HP) Kęstutis Arlauskas

Vilnius,
2017

Turinys

| | |
|--|----|
| 1. Įvadas | 3 |
| 2. Teorinis įvadas | 4 |
| 2.1. Organiniai šviesą emituojantys prietaisai | 4 |
| 2.2. Medžiagų parinkimas..... | 6 |
| 2.3. Medžiagų aktualumas | 9 |
| 2.4. Molekulinės būsenos bei energijos ir krūvio pernaša | 9 |
| 3. Bandinių ruošimo technologijos..... | 13 |
| 4. Tyrimo metodai | 15 |
| 4.1. Elektriniai matavimai..... | 15 |
| 4.2. Liuminescencijos ir jonizacinio potencialo tyrimo metodai | 16 |
| 4.3. Spalvinė diagrama..... | 17 |
| 5. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas | 19 |
| 5.1. Papildomi sluoksniai..... | 19 |
| 5.2. Chinolino dariniai su chloro pakaitais | 22 |
| 5.3. Fenilimidazo(4,5-f)1,10-fenantrolino dariniai | 34 |
| 5.4. Medžiagos su lantanoidais | 38 |
| 6. Išvados..... | 44 |
| 7. Literatūros sąrašas | 45 |
| Padėka..... | 48 |
| Summary..... | 49 |
| Priedas | 50 |

1. Įvadas

Organiniai puslaidininkiai – viena populiariausių šių laikų tyrimų sričių. Dėl plačios medžiagų įvairovės ir paprastos organinių medžiagų savybių kontrolės, ši sritis tapo populiari tranzistorių, saulės elementų bei organinių šviesą emituojančių prietaisų (*angl. trump. OLED – organic light emitting device*) gamybos srityse. Organinių medžiagų įvairovė lėmė puslaidininkių technologijų plėtrą.

Ypatingai didelė medžiagų gamybos ir technologijų pažanga yra įvykusi OLED technologijoje. Vieni pirmųjų vieno sluoksnio organinių šviesą emituojančių prietaisų pristatyti 1953 metais [1]. Tokiems prietaisams buvo reikalingos didelės įtampos, dėl didelio sluoksnio storio. Vėliau buvo pradėti gaminti plonasluoksniai žalią šviesą emituojantys OLED su tris-(8-hidroksi chinolinu) (*trump. Alq₃*). Besivystant organinių puslaidininkių technologijoms atsirado tokių prietaisų prietaikos poreikis. Pirmieji OLED komercinį taikymą dar 1980 metais inicijavo Čing Tangas su savo mokslininkų grupe kompanijoje Kodak [2]. Vėliau tokie taikymai pasirodė Pioneer kompanijos automobilių grotuvų ekranuose. Didėjant OLED technologijų pranašumui prieš įprastas LED technologijas, vis daugiau dėmesio buvo skiriama tokių prietaisų efektyvumo didinimui. Kaip dabar žinome OLED ekranai yra naudojami išmaniųjų telefonų, televizijos ekranų ir kitų ekranų gamyboje. Šiuo metu itin aktualios dvi OLED prietaikos sritys: lankstūs ekranai [3] bei apšvietimo technologijos. Lanksčių ekranų technologijas apsprendžia lanksčių tranzistorių ir OLED sistemų gamyba, tuo tarpu apšvietimo technologijose susiduriama su nuolatinio veikimo, degradavimo, kainos ir tinkamo spektro parinkimo problemomis. Veikimo trukmės problemos yra neišvengiamos dėl turimų medžiagų ir technologijų įtakos. Tuo tarpu degradavimo, kainos ir tinkamo spektro parinkimo problemos priklauso viena nuo kitos ir joms išspręsti skiriama daug dėmesio. Ypatingas dėmesys turėtų būti skiriamas spektro parinkimui esant skirtingiems apšvietimo reikalavimams (biuro, namų ar agrokultūros apšvietimas). Būtent šiame darbe siekiama ištirti mėlynos šviesos OLED emisinio sluoksnio savybes formavimui naudojant chinolino medžiagas.

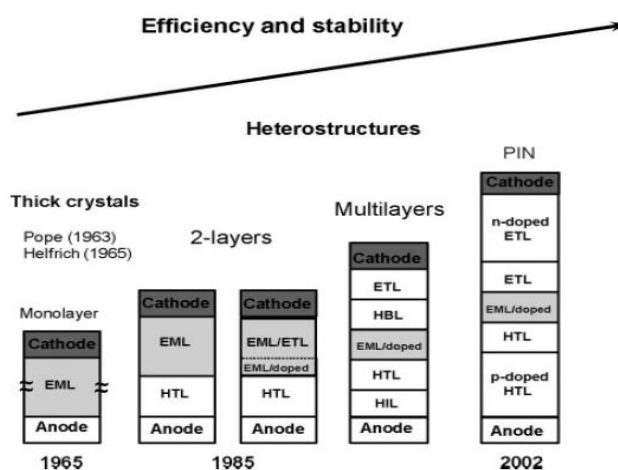
Šio darbo tikslas yra ištirti organinių šviesą emituojančių sandarų su chinolino emisiniu sluoksniu, tinkamų mėlynos šviesos šaltiniams, elektrines, fotoelektrines bei optines savybes.

2. Teorinis įvadas

2.1. Organiniai šviesą emituojantys prietaisai

Pastebėjus organinių puslaidininkių privalumus prieš kitas technologijas, prasidėjo spartūs tyrimai šioje srityje. Itin didelė pažanga įvyko organinių šviesą emituojančių prietaisų srityje. Organinis šviesą emituojantis prietaisas (šiam darbe dar vadinamas šviestuku) – tai prietaisas, kuriame aktyvusis emisinis sluoksnis yra sudarytas iš organinės medžiagos ar organinių medžiagų, kurios, dėl prietaise tekančios srovės, emituoja fotonus.

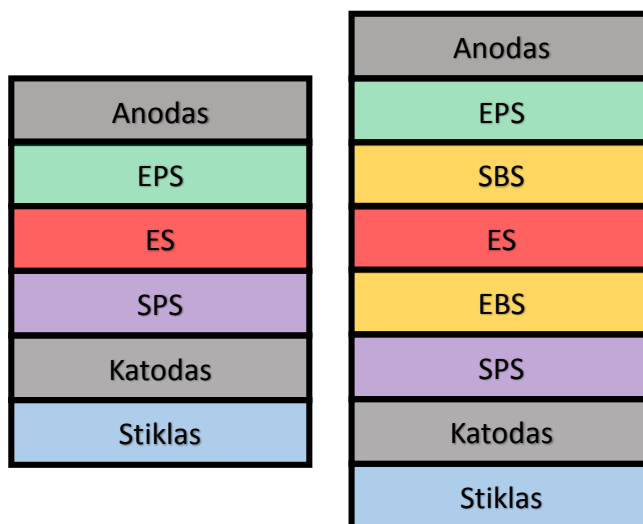
Pirmieji OLED buvo mažai efektyvūs. Prietaiso struktūra buvo gan paprasta – vieno sluoksnio (žr. 1 pav.). Kodak kompanija, vieną sluoksnį pakeitė dviejų sluoksnių sistema, o laikui bėgant buvo pastebėta, kad didėjant sluoksnių skaičiui prietaiso efektyvumas taip pat didėja. Šiuolaikiniai OLED dariniai gaminami naudojant kelių sluoksnių sistemas. Principinė tokio prietaiso sandara yra tokia: ant skaidraus padėklo suformuojamas skaidrus anodas. Toliau formuojama norima organinių sluoksnių struktūra (krūvininkų injekcijos, pernašos ir blokavimo sluoksniai), ant kurios garinamas katodas. Tokios sudėtingos struktūros yra reikalingos ne tik emituojamos šviesos spektro kontrolei, bet ir efektyvios pernašos užtikrinimui bei teigiamų ir neigiamų krūvininkų tankių balanso valdymui.



1 pav. Organinių šviesą emituojančių prietaisų evoliucija: nuo vienasluoksnių prietaisų iki daugiasluoksnių ir PIN diodų. ES (*angl. trump.* EML) – emisinis sluoksnis, EPS (*angl. trump.* ETL ir SPS (*angl. trump.* HTL) – atitinkamai elektronų ir skylių pernašos sluoksniai, SIS (*angl. trump.* HIL) – skylių injekcinis sluoksnis, SBS (*angl. trump.* HBL) – skyles blokuojantis sluoksnis, EML/doped – legiruotas emisinis sluoksnis [4].

Organinių puslaidininkių pritaikymą OLED rinkoje lėmė ne tik gamybos technologijų ir medžiagų kaina, bet ir jų lengvumas, atsparumas mechaniniam poveikiui, terminis stabilumas bei paprasta emituojamos šviesos spalvos kontrolė [5]. Priešingai, nei įprasti puslaidininkiai, organiniai puslaidininkiai pasižymi didele molekulinė darinių įvairove. Organinių molekulinė darinių gamyba yra daug paprastesnė nei neorganinių puslaidininkių, sudarytų iš kelių skirtingų puslaidininkių. Šiuolaikinės technologijos leidžia pagaminti keturnarių darinių šviesos diodus (*angl. trump. LED – light emitting diode*), tačiau tokių prietaisų gamybą riboja skirtingų medžiagų atomų gardelių periodiškumo nesutapimas (*angl. mismatch*). Pramonėje gaminami šviestukai iš trijų puslaidininkinių junginių šeimos: AlGaAs (raudonas spinduolis), AlGaInP (žalias spinduolis) ir AlInGaN (mėlynas spinduolis) [6]. Kadangi organinės puslaidininkinės medžiagos pasižymi ne tik didele įvairove, bet ir sintezės paprastumu, tokių medžiagų kaina tampa gerokai mažesnė, nei įprastinių puslaidininkinių. Organinės medžiagos turi didelį pranašumą prieš įprastinius puslaidininkius – lankstumą. Taip pat OLED yra labiau tinkami televizijos ir mobiliųjų ekranų gamybai, dėl galimybės gaminti mažus OLED elementus, kurie leidžia gauti didelę raišką. Esminis organinių šviesą emituojančių prietaisų trūkumas – trumpaamžiškumas. OLED gyvavimo trukmė ir jautrumas aplinkos poveikiui yra viena didžiausių priežasčių kol kas neleidiančių naudoti OLED technologijos buities ir biuro apšvietimo rinkoje.

Organiniai šviesą emituojantys prietaisai įprastai būna sudaryti iš daugelio plonų sluoksnių. Tokių plonasluoksnių OLED prietaisų principinė schema pavaizduota 2 pav.



2 pav. Kairėje pavaizduota įprasta OLED sandara, kur tarp elektrodų įterpti skylių pernašos (*trump. SPS*), emisinis (*trump. ES*) ir elektronų pernašos (*trump. EPS*) sluoksniai. Dešinėje – sudėtingesnė šviestuko sandara su elektronų ir skylių blokuojančiais sluoksniais (*trump. EBS ir SBS*).

Tokio prietaiso veikimo principas yra toks: prijungus įtampos šaltinį prie šviestuko elektrodų tiesiogine kryptimi, injektuojami krūvininkai – elektronai iš katodo ir skylės iš anodo. Elektronai keliauja per sandarą, emisiniame sluoksnyje elektronas su skylė sudaro eksitoną, kuris anihiliuoja išspinduliudamas fotoną. Fotono energija priklauso nuo optinio draustinio tarpo skirtumo. Šis skirtumas apibūdinamas (1) formule, kur HOMO (*angl. Highest Occupied Molecular Orbital*) yra aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė, o LUMO (*angl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė.

$$h\nu = E_{LUMO} - E_{HOMO} \approx E_{g_{opt}} \quad (1)$$

Papildomi sluoksniai lemia krūvininkų rekombinaciją būtent emisiniame sluoksnyje bei neleidžia krūvininkams difunduoti toliau už emisinio sluoksnio ribų. Įjungus įtampą sluoksnių energijos lygmenys šiek tiek išsikreipia, tokiu būdu palengvindamos krūvininkų patekimą į emisinį sluoksnį. Elektronai ir skylės dreifuoja veikiami elektrinio lauko link heterosandūros, kur patenka į potencinę duobę [7].

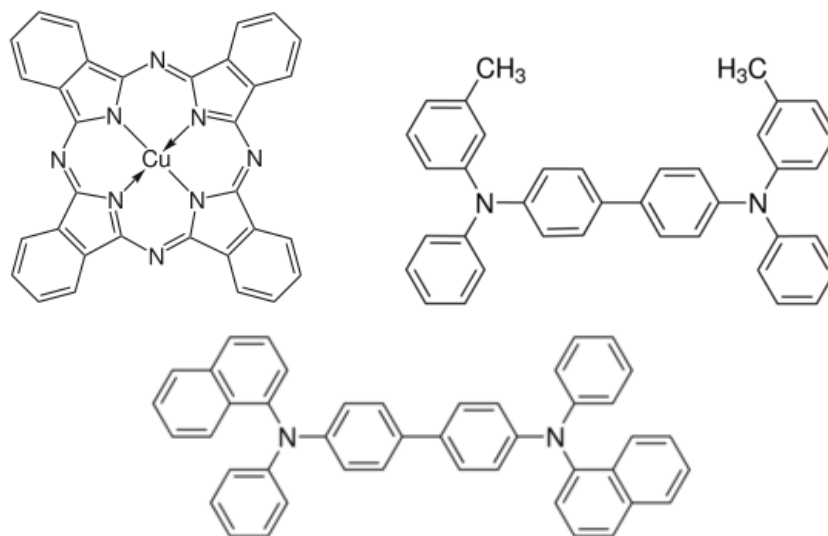
2.2. Medžiagų parinkimas

OLED gamyboje prietaiso veikimui itin svarbus medžiagų pasirinkimas. Tiek medžiagų savybės, tiek jų suderinamumas lemia prietaiso efektyvumą, spektrines ir elektrines savybes. Todėl toliau šiame skyriuje aptarsime, kokios medžiagų savybės yra svarbios OLED gamyboje.

Visų pirma padėklas, ant kurio bus formuojami sluoksniai, turėtų būti skaidrus ir lygiu paviršiumi, tam, kad būtų didesnė šviesos ištrūka. Prietaise sugeneruotas fotonas turi siaurą kampą, kurio ribose fotonas gali išeiti iš prietaiso. Tokį procesą apibūdina Snell dėsnis [2]. Taip pat padėklas turėtų pasižymėti atsparumu temperatūrai, aplinkai ir cheminėms medžiagoms. Dažniausiai padėklams naudojamas stiklas. OLED gamybos procese ant padėklo garinamas anodas turėtų būti skaidrus, laidus ir atsparus temperatūrai bei aplinkos poveikiui. Tačiau svarbiausia savybė – didelis elektronų išlaisvinimo darbas (ϕ). Kadangi anodas naudojamas, kaip skylių šaltinis, tai ϕ turėtų būti didesnis už katodo ϕ . Anodui naudojamos įvairios medžiagos. Polimeriniams šviesos diodams naudojamas polianilinas (*trump. PANI*), OLED anodui būtų tinkama platina dėl didelio išlaisvinimo darbo ($\phi = 5,6$ eV), tačiau tokiu atveju stiklą reiktų padengti labai plonu sluoksniu, o tai gali sudaryti netolygų kontaktą [1]. Taip pat, naudojant platiną kaip anodą, galima būtų formuoti skaidrų katodą, tačiau tokių medžiagų, kurios tiktų skaidriam katodui, yra mažai. Populiariausia naudojama anodo medžiaga – indžio alavo oksidas (*angl. Indium Tin Oxide, trump. ITO*) [8]. Kitas OLED elementas – katodas, kuris dažniausiai ruošiamas iš metalų, turėtų pasižymėti tokiomis savybėmis:

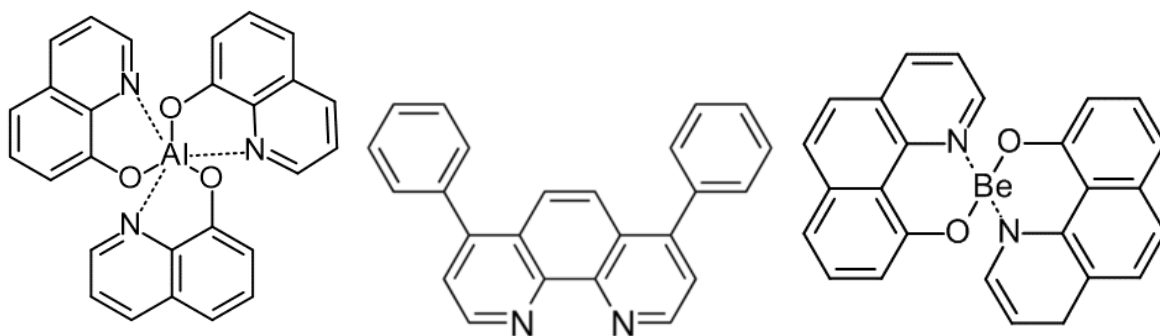
dideliu laidumu ir atsparumu temperatūrai bei aplinkos poveikiui. Katodas turi turėti mažą ϕ kad elektronai galėtų lengvai „pabėgti“ iš metalo.

Vieni pirmų heterosandūrų OLED prietaisų buvo sudaryti iš skylių pernašos ir elektronų pernašos medžiagų. Vėliau tarp jų buvo įterpiamas emisinis sluoksnis ir, galų gale, liuminescencijos kontrolei konkrečioje vietoje pradėti naudoti blokuojantys sluoksniai. Jų savybes ir paskirtį dabar ir aptarsime. Visų pirma svarbi injekcija iš elektrodų. Skylių injekcijai ir pernašai naudojamos tiek organinės, tiek neorganinės medžiagos. Jos turi pasižymėti gera skylių injekcija pro kontaktą ir pernaša į tolimesnius sluoksnius. Tokios medžiagos pagerinančios injekciją yra platina, vario ftalocianinas (*angl.* copper phthalocyanine, *trump.* Cu-Pc), tuo tarpu skylių pernašą gerina N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (*trump.* TPD), N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (*trump.* NPB) žr. 3 pav. Šios medžiagos turi pagerinti injekciją, „priimti“ skyles ir injektuotas skyles transportuoti į emisinį sluoksnį. Taip pat turėtų pasižymėti dideliu skylių dreifiniu judriu. Susintetinti medžiagas, kurios turėtų visas šias savybes yra sudėtinga ir brangu, todėl kompromisas tokioms savybėms yra kelių sluoksnių vietoje vieno gamyba.



3 pav. Skylių injekcijos medžiagos: Cu-Pc molekulinė struktūra (kairėje viršuje) ir pernašos medžiagų TPD (dešinėje viršuje) ir NPB (apačioje) molekulinės struktūros.

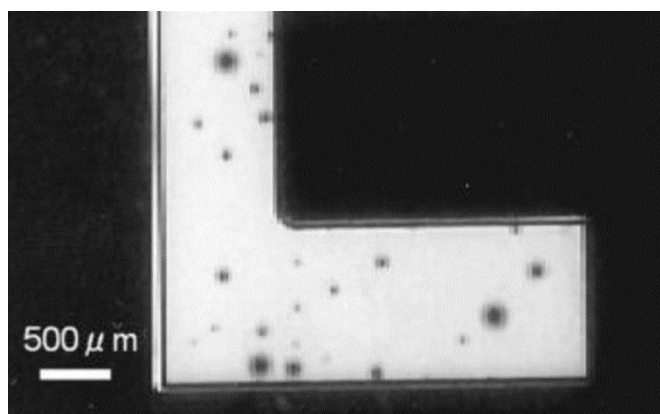
Kad vyktų ne tik skylių injekcija, reikalingos elektronų injekcijos ir pernašos medžiagos. Elektronų injekcijos ir pernašos medžiagų funkcija panaši į skylių injekcijos ir pernašos medžiagų funkcijas. Priešingai nei SPS, EPS medžiagų yra gerokai mažiau. Elektronų injekcijai dažniausiai naudojama medžiaga yra aliuminio trichinolinai (*trump.* Alq₃), difenilfenantrolinas (*trump.* BPhen) ir berilio 10-hidroksibenzochinolinai (*trump.* Beq₂), žr. 4 pav. [1]. Kaip ir SPS, EPS elektronų dreifinis judris turi būti kuo didesnis.



4 pav. Elektronų pernašos medžiagos: Alq₃ (kairėje), BPhen (centre) ir Beq₂ (dešinėje).

OLED su skylių ir elektronų pernašos medžiagomis paprastai emituoja baltą šviesą. Todėl gaminant konkretaus bangos ilgio šviestukus svarbu liuminescenciją koncentruoti emisiniame sluoksnyje. Tokiu atveju naudojami krūvininkus blokuojantys sluoksniai. Blokuojančios medžiagos gali būti ir krūvininkų pernašos medžiagos tuo pačiu, tačiau tokios medžiagos yra sunkiai pagaminamos. Dėl šios priežasties paprasčiau padaryti OLED su didesniu skaičiumi sluoksnių. Skyles blokuojanti medžiaga turi pasižymėti silpna elektronų pagava ir dideliu barjeru skylėms, tuo tarpu elektronus blokuojanti medžiaga turėtų pasižymėti silpna skylių pagava ir dideliu barjeru elektronams [2, 7].

Formuojant organinius šviesos diodus gali atsirasti defektų, kurie lemia nekokybiškai veikiančią prietaisą. Vienas iš tokių defektų yra tamsių dėmių atsiradimas (žr. 5 pav.). Tokios dėmės dažniausiai pasireiškia katodo ir organinio sluoksnio sandūroje, kur atsiranda katodo deformacija, dėl kurios nebelieka sąlyčio tarp sluoksnių ir toji sritis tampa neaktyvi. Taip pat galimas panašus į dėmių atsiradimą efektas – metalo atomų migracija į sluoksnius. Naudojant indžio alavo oksidą kaip anodą, pasireiškia indžio migracija prietaiso veikimo metu. Šis efektas lemia prastesnę elektroluminescenciją esant didesnėms įtampoms [9]. Dar vienas iš galimų defektų – fotooksidacija. Tai procesas, kuris pasireiškia prietaiso veikimo metu. Prijungus įtampą prie šviesą emituojančio prietaiso, vyksta cheminės reakcijos, kurių metu sluoksniai oksiduojasi.



5 pav. Gamybos metu atsiradusių dėmių defektų pavyzdys [9].

Taigi, OLED medžiagų parinkimas svarbus dėl krūvio injekcijos iš elektrodų ir krūvio pernašos kontrolės. Medžiagos turėtų būti parenkamos taip, kad būtų krūvio balansas, krūvininkai sudarytų sužadintą būseną (eksitoną) bei emisijos kvantinė išeiga būtų kuo didesnė. Svarbiausia savybė – OLED naudojamų medžiagų skaidrumas, kuris būtinas šviesos ištrūkios didinimui.

2.3. Medžiagų aktualumas

Chinolino dariniai ytin paplitę medicinoje. Junginiai su chinolino dariniais naudojami tuberkuliozės, salmoneliozės ir kitų bakterinių ligų gydymui bei vėžinių mutavusių ląstelių suardymui [10]. Viena iš medicinoje tirtų medžiagų yra 2-Chlorbenzo[h]chinolin-3-karbaldehidai (šiam darbe *trump.* B1). Naudojant tokius chinolino darinius tirtas žiurkių žaizdų gydymas bei antibakterinės savybės [11].

Šiame darbe aprašomos 8 tirtos medžiagos chinolino pagrindu. Medžiagos 2-Chlor-3-chinolinkarbaldehidai (šiam darbe *trump.* A1), 2-Chlorbenzo[h]chinolin-3-karbaldehidai (*trump.* B1) ir 2-Chlor-3-(1,3-dioksolan-2-yl)benzo[h]chinolinas [12] (*trump.* B2) aprašomos literatūroje bei įtrauktos į [13] duomenų bazę. Chinolino dariniai pasižymi paprasta sinteze, todėl tokios medžiagos aktualios OLED gamyboje dėl mažų kaštų. Darbe tirtų chinolino darinių liuminescencijos savybės aprašomos [14] straipsnyje, todėl gaminant šviesą emituojančias sandaras remtasi šio straipsnio rezultatais. Šios molekulės pasirinktos ne tik dėl paprastos sintezės, tačiau dėl jų nedidelės struktūros, kuri turėtų būti tinkama mėlynos šviesos organinių šviesą emituojančių sandarų tyrimams.

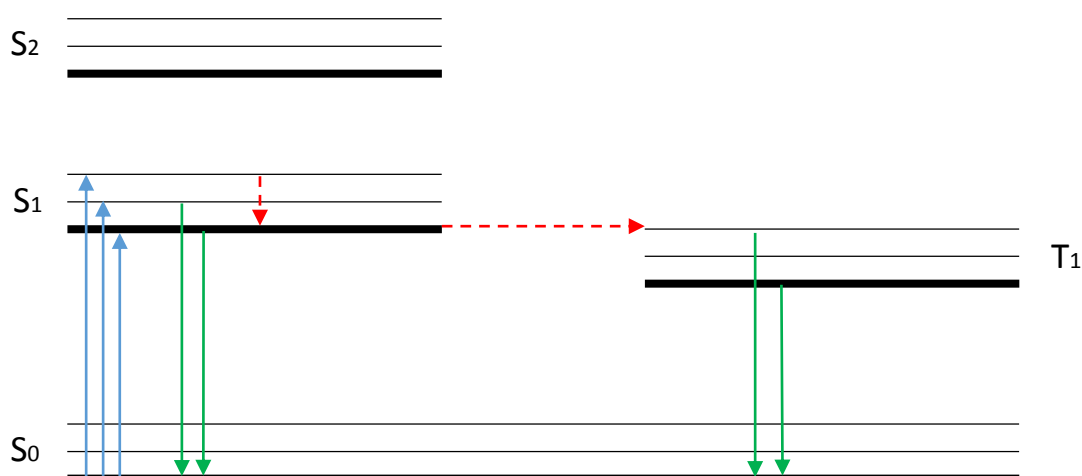
Fenilimidazo(4,5-f)1,10-fenantrolino dariniai itin paplitę liuminescencijos tyrimuose. O šiuo metu itin populiarėja organinių struktūrų su lantanoidais liuminescencijos tyrimai. Literatūroje aprašomi molekulėmis tyrimai, kuriose prie fenilimidazo(4,5-f)1,10-fenantrolino jungiamas rutenis su bipiridino kompleksu [15] arba jungiamas lantanai su 2-(4'-(3-trietoksisilil)propil) [16]. Šiame darbe tiriamos trys fenilimidazo(4,5-f)1,10-fenantrolino medžiagos su boro ir NO₂ pakaitais. Tiriant sandaras su lantanoidais plačiai tiriami europio ir terbio kompleksai [17]. Pasirinktos šešios ligandų su lantanu ir terbiu medžiagos.

Šios medžiagos pasirinktos dėl jų naujumo, nes liuminescencijos tyrimų ties šiomis smulkiosiomis struktūromis nėra daug, bei dėl paprastos struktūrų sintezės, kuri lemia mažus OLED gamybos kaštus.

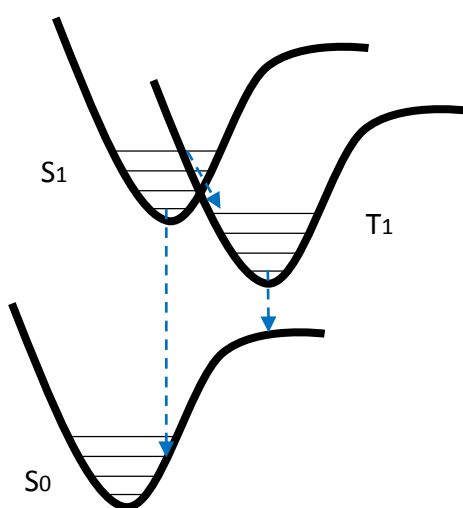
2.4. Molekulinės būsenos bei energijos ir krūvio pernaša

Molekulėse galimi įvairūs procesai. Tačiau organinėse medžiagose procesus apibūdina ne vien būsenos molekulėse, bet ir molekulių tarpusavio sąveika kristale.

Molekulines būsenas puikiai apibūdina Jablonskio diagrama [18] (žr. 6 pav.). Žinome, jog molekulė gali turėti singuletinius ir tripletinius lygmenis.



6 pav. Jablonskio diagrama: mėlyna spalva žymimi sugerties, žalia, spinduliniai, raudona nespinduliniai procesai.



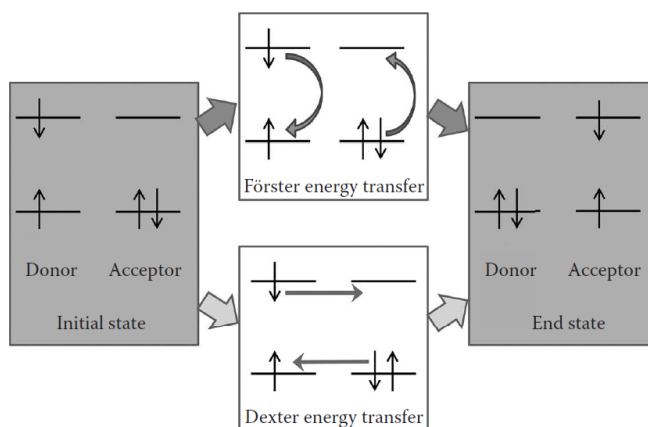
7 pav. Molekulinių būsenų diagrama įvertinus būsenų tankio sanklotą.

Organinėse molekulėse gali vykti tiek sužadavimo, tiek spinduliniai, tiek nespinduliniai vyksmai. Procesas, kuomet elektronas iš pagrindinės būsenos (S_0) perkeliamas į sužadintą singuletinę (S_1 , S_2 ir t. t.) būseną, vadinamas sugertimi. Sužadintas elektronas iš singuletinės sužadintos būsenos gali grįžti į pagrindinę būseną nespinduliniu būdu. Taip pat elektronas iš sužadintos būsenos S_1 ar S_2 į pagrindinę būseną gali grįžti išspinduliuodamas fotoną. Toks spinduliavimas bus vadinamas fluorescencija ($10^{-9} - 10^{-7}$ s). Taip pat galimi nespindulinės rekombinacijos procesas, kuomet šuolis į pagrindinę būseną vyksta neišspinduliuojant fotono, bei virpesinės relaksacijos (energija paverčiama šiluma) procesas. Singuletinių rekombinacijos procesų tikimybė yra 25% [11]. Jeigu elektronas grįžta iš sužadintos tripletinės būsenos į pagrindinę išspinduliuodamas fotoną, tai turime fosforescencijos procesą. Šių procesų tikimybė 75% [19]. Kad elektronas iš singuletinės sužadintos būsenos patektų į tripletinę būseną, jis turi pakeisti spiną. Perėjimas iš singuletinės būsenos į tripletinę, vadinamas interkombinacine konversija. Tačiau sužadinių vyksmus geriau apibūdina diagrama pavaizduota 7 pav. Čia matomos singuletinių ir tripletinių lygmenų potencinės energijos kreivės. Šuolių tikimybės priklausys nuo kiekvieno lygmens virpesinių būsenų. Taigi, kuo didesnė būsenų sanklota, tuo didesnė spinduliavimo tikimybė.

Energija gali būti pernešama spinduliniu būdu, kuomet donorinei molekulei išspindulius fotoną, akceptorinė molekulė gali šį fotoną sugerti, jeigu šių molekulių liuminescencijos ir sugerties spektrai persikloja. Taip pat galimi rezonansinės pernašos mechanizmai, tokie, kaip Fiorsterio ir Deksterio. Pernašos mechanizmų schema pavaizduota 8 pav. Šią schemą būtų galima apibūdinti dviejų molekulių sistema, kur viena yra donorinė (D), kita akceptorinė (A). Kuomet turime Fiorsterio pernašą, D* molekulei relaksuojant, A molekulė gali perimti sužadimą, tokiu atveju:



kur viršutinis indeksas - * žymi sužadintą molekulę, o apatinis indeksas - 1 ar 3 žymi singuletines ir tripletines būsenas atitinkamai.



8 pav. Rezonansiniai energijos pernašos mechanizmai [20].

Fiorsterio pernaša paprastai veikia mažais atstumais (~1 nm). Tuo tarpu Deksterio energijos pernaša gali vykti didesniu atstumu (~10 nm). Šis procesas kiek kitoks, nei Fiorsterio – D molekulė atiduoda savo sužadintą elektroną A molekulei. Tokiu būdu sužadėjimas pereina į akceptorinę molekulę. Galutinis tokios energijos pernašos rezultatas – sužadėjimo perėjimas iš donoro į akceptorius.

Krūvio pernašą kristaluose puikiai apibūdina du modeliai. Vienas modelis remiasi faktu, kad krūvininkas gali nueiti atstumą daug didesnį nei kristalo gardelės konstanta a . Tokiu atveju krūvininkas elgiasi kaip Blocho banga. Toks modelis tinka stipriai delokalizuotose sistemose. Kitas krūvio pernašos modelis – šokavimo. Šis modelis tinka praktiškai visiems prietaisams. Kristale elektronas keliauja šokavimo būdu, jeigu jo šuolio nuotolis yra mažesnis už a . Šokavimas vyksta dėl krūvininko lokalizacijos, kurią lemia kristale susidarę poliaronai. Lokalizaciją lemia poliarono ryšio energija ir temperatūra ir šią priklausomybę apibūdina 4 formulė:

$$\mu \propto \left(\frac{qa^2}{\hbar kT} \right) T^{-m} \exp\left(-\frac{E}{2kT} \right), \quad (4)$$

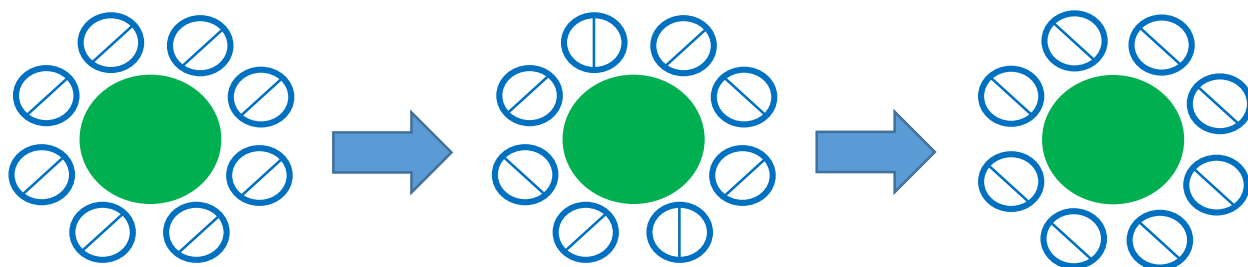
kur q yra elektrono krūvis, a – gardelės konstanta, k – Boltzmano konstanta, T – temperatūra ir E – poliarono ryšio energija.

Prieš rekombinuodami krūvininkai susiriša į eksitoninę būseną, iš kurios toliau ir rekombinuoja. Susidarę tripletiniai eksitonai ilgai gyvuoja, todėl svarbu sluoksnius paruošti taip, kad susidarytų kiek įmanoma daugiau singuletinių eksitonų. Šviestuke paprastai singuletiniai ir tripletiniai eksitonai susidaro santykiu 1/3. Kadangi tripletiniai eksitonai susidurimų ir anihiliacijos būdais gali sukurti singuletinius eksitonus, tai efektyviam prietaiso veikimui labai svarbu tinkamai išnaudoti susidariusias krūvininkų poras [21].

3. Bandinių ruošimo technologijos

Norint pagaminti OLED bandinius, pirma reikia iširti medžiagų savybes. Tiriant medžiagas reikia paanalizuoti jų sugertį, fotoluminescenciją (*angl.* photoluminescence, *trump.* PL) bei medžiagos spektrines savybes esant skirtingiems tirpikliams. Ištyrus šias savybes galima ruošti OLED bandinius.

Ruošiant tirpalus svarbu suprasti medžiagos sąveiką su tirpikliu. Šį procesą puikiai apibūdina schema 9 pav. Iš jos matyti, kad molekulei patekus į polinę tirpiklio aplinką, tiek tirpinamos medžiagos molekulės, tiek tirpiklio molekulės dipoliai pradeda sąveikauti. Dėl šios sąveikos tirpinamos medžiagos dipoliai persiorientuoja. Šis dipolio persitvarkymas gali lemti molekulės sąsuką, dėl kurios persiskirsto energijų lygmenys ir kinta liuminescencijos spektras [22].

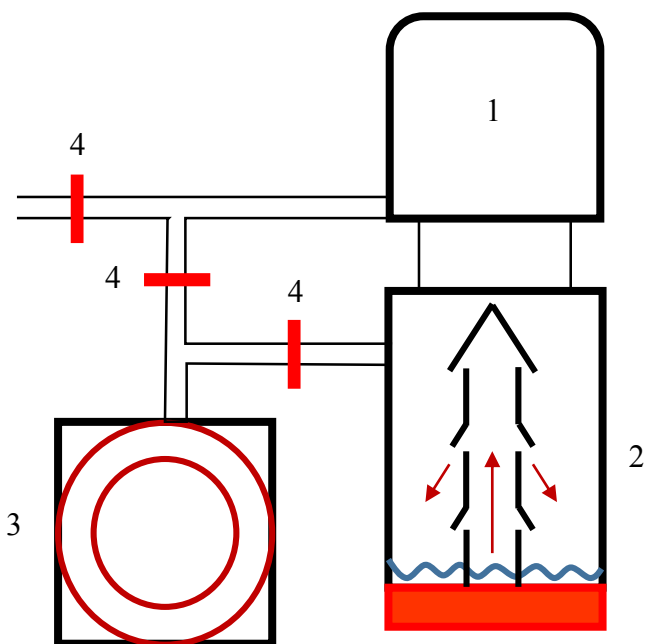


9 pav. Molekulės tirpale sąveika su tirpikliu: žalias apskritimas demonstruoja molekulę, mėlyni perbraukti apskritimai žymi molekulės dipolį. Perbrauktas dipolis demonstruoja dipolio orientaciją.

Norėdami išanalizuoti mūsų tiriamų medžiagų savybes, turime paruošti tinkamus bandinius. Prieš pradėdami formuoti šviestukų sluoksnius pirma turime paruošti tinkamą padėklą. Taigi, pradžioje stiklo padėklai su ITO sluoksniu valomi. Pradžioje padėklas mechaniškai nuvalomas tirpikliu – acetonu. Toliau padėkliukai valomi tirpikliais naudojant kaitinimo vonelę su ultragarsu. Tirpikliai naudojami ultragarsinėje vonelėje yra: distiliuotas vanduo, acetonas ir izopropanolis (*trump.* IPA). Su kiekvienu tirpikliu padėkliukai plaunami 10 minučių ir po kiekvieno plovimo nusausinami azoto srautu. Po šių procedūrų padėklai tinkami tolesnei bandinio gamybai.

Ruošiant bandinių sluoksnius reikia pasirinkti tinkamą jų formavimo technologiją. Reikia atsižvelgti į tai, kad sluoksnyje turi būti, kiek įmanoma, mažiau priemaišų, tiriamų medžiagų molekulinė struktūra turėtų nepakisti, o jau esami sluoksniai, ant jų formuojant kitus sluoksnius, taip pat turėtų nesuirti. Dėl šių faktorių ir mažų molekulių ryšių tvirtumo, pasirinktas terminio garinimo vakuume metodas [23]. Tokio metodo aparatūros schema pavaizduota 10 pav. Ruošiant sluoksnius terminio garinimo vakuume metodu svarbu, kad būtų palaikomas aukštas vakuumas ($\sim 10^{-6}$ torr eilės),

tačiau pastebėta, kad garinant ultra aukštam vakuume ($\sim 10^{-10}$ torr eilės) kai kurios medžiagos yra linkusios formuoti mažiau kokybiškus sluoksnius, nei aukštame vakuume [1].



10 pav. Terminio garinimo vakuume aparatūros principinė schema: 1 – gaubtas, 2 – difuzinis siurblys, 3 – rotacinis siurblys, 4 – sklendės.

Vakuuminės kameros veikimas yra toks: pradžioje iš vakuuminės kameros (1) rotaciniu siurbliu (3) yra siurbiamas oras. Atsiurbus iki tam tikros ribos (pirminio vakuumo) galima įjungti rotacinio siurblio siurbimą iš difuzinio siurblio (2). Kadangi difuzinis siurblys yra užpildytas alyva, kuri yra kaitinama, jam reikalingas aušinimas vandeniu. Pasiekus vakuumą iki 10^{-5} torr eilės, galima pradėti garinti medžiagas. Oro išsiurbimo iš po gaubto ir rotacinio siurblio valdymui yra naudojami vožtuvai.

Prieš pradėdant garinimą, vakuuminio garinimo aparatūra turi būti paruošiama. Pradžioje įranga yra išvaloma acetonu. Organinė medžiaga, kuri bus garinama, specialiu šaukšteliu įdedama į stiklinį tiglą. Tiglis talpinamas į iš vielos suformuotą kaitinimo elementą. Tuomet ant specialaus laikiklio dedami paruošti padėkliukai. Atsiurbus iki tinkamo garinimui vakuumo, įjungiamas tiglio kaitinimas. Pasirenkama tinkama garinimui įtampa, kuri atitinka tam tikrą temperatūrą. Kaitinanti viela per apytiksliai 10 min įkaista iki pasirinktos temperatūros. Tuomet stebimas garavimo procesas [24]. Sudėtingoms OLED struktūroms garinti naudojamas garintuvas įmontuotas į „pirštinių dėžę“ (*angl.* „glove box“), kur padėklas yra sukamas, kad viso bandinio sluoksnio storis būtų pastovus.

Taigi, norėdami pagaminti tinkamą bandinį turime: išpjauti reikiamo dydžio padėklus iš stiklo padengto ITO → juos išplauti → suformuoti organinės medžiagos sluoksnius vakuuminio garinimo būdu → užgarinti katodą. Tokį procesą praėjęs bandinys yra tinkamas matavimams.

4. Tyrimo metodai

4.1. Elektriniai matavimai

Pirmiausiai buvo tiriamos bandinių elektrinės savybės. Medžiagų palyginimui buvo matuojami: pagamintų bandinių sluoksnių storiai, $j - U$ charakteristika, elektroliuminescencija.

Matuojant voltamperinę charakteristiką prie bandinio elektrodų pralaidžiąja kryptimi prijungiamas įtampos šaltinis. Į bandinį paduodamas trumpas trukmės stačiakampis impulsas. Iš priešingų elektrodų į bandinį injektuojami krūvininkai lekia vienas link kito. Kuo didesnė įtampa, tuo daugiau injektuojama krūvininkų į prietaisą ir tuo didesnė tikimybė krūvininkams rekombinuoti išspinduliuojant fotoną. Taigi, siekiant, kad elektroliuminescencijos efektyvumas būtų didelis, šviesą emituojančiame prietaise reikia injektuoti kuo didesnę krūvininkų skaičių. Krūvininkams rekombinavus šuolio iš LUMO į HOMO metu energija išspinduliuojama fotono pavidalu, o EL [25] registruojama AvaSpec 2048 spektrometru.

Bandinių sluoksnių storis buvo matuojamas CELIV (*angl.* Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) metodu [26]. Šiuo metodu matuojamas krūvininkų judris, o taip pat, naudojant šį metodą, įmanoma išmatuoti bandinio storį. Prie bandinio elektrodų prijungtas generatorius kuria trikampį įtampos impulsą. Mūsų bandinys turi talpą ir varžą, prie jo jungiama apkrovos varža. Bandinyje sukauptas krūvis yra:

$$Q = C_b \cdot U, \quad (5)$$

čia C_b yra pastovi bandinio talpa. Galime išsireikšti srovės stiprį į Omo dėsnį įrašę (5) formulę:

$$I = \frac{U}{R_{ap}} = \frac{dQ}{dt} = \frac{dC_b \cdot U}{dt} = C_b \frac{dU}{dt} + U \frac{dC_b}{dt} = C_b A, \quad (6)$$

A yra įtampos kitimo greitis, o dydis U trikampio įtampos impulso amplitudė. Kadangi bandinio talpa nekinta, tai antrasis dėmuo yra lygus 0. Taip pat bandinio varžos neįskaitome, nes laikome, kad ji yra begalinė, todėl įtaką daro tik apkrovos varža. Taigi, sulyginę Omo dėsnio srovės stiprio išraišką su (6) formule, galime išreikšti talpą per bandinio storį:

$$C_b = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d}. \quad (7)$$

Iš (7) formulės išsireiškiame bandinio storį d :

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0 S A R_{ap}}{U}. \quad (8)$$

Taigi, taikydami CELIV metodą galime apskaičiuoti bandinio storį, jeigu žinome bandinio medžiagos dielektrinę skvarbą ϵ .

Dar viena svarbi elektrinių matavimų charakteristika – voltamperinė ($j - U$) charakteristika. Prie šviesą emituojančio prietaiso prijungus elektrinį lauką, energijos juostos išsikreipia. Priklausomai nuo medžiagos savybių juostos gali kreiptis skirtingai. Jeigu medžiagos tarpusavyje yra tinkamai suderintos, energinės juostos išsikreips taip, kad krūvininkam nesusidarytų barjeras ir krūvis tekėtų į bandinio tūrį. Prijungus nedidelę įtampą krūvininkai injektuojami į sluoksnį, todėl laikome, kad elektrinis laukas yra per silpnas, kad išlaisvintų krūvininkus iš prilipimo lygmenų, ir krūvį kuria tik injektuoti krūvininkai. Tokį režimą vadiname ominiū. Toliau didinant įtampą krūvininkai pradeda išlaisvinti iš lygmenų, dėl ko susidaro papildomas krūvis ir visą krūvį sudaro injektuoti ir išlaisvinti iš lygmenų krūvininkai. Tokiu atveju $j \sim U^2$ ar net didesniu laipsniu. Tokiu atveju turime erdvinio krūvio ribotas sroves (*trump.* EKRS).

4.2. Liuminescencijos ir jonizacinio potencialo tyrimo metodai

Ankstesniame skyriuje aptarėme matavimo metodikas, taikytas voltamperinės charakteristikos ir bandinio storio matavimams. Šiame skyriuje trumpai aptarsime, kokie reiškiniai be elektrinių dar buvo matuojami, t. y. elektroliuminescencija, fotoluminescencija, sugertis ir jonizacinis potencialas.

Elektroliuminescencijos ir fotoluminescencijos matavimams buvo naudojamas AvaSpec 2048 spektrometras. Fotoluminescencijai matuoti paruoštas bandinys yra apšviečiamas UV (370 - 397 nm) šviesa ir apšviesto bandinio atsakas yra registruojamas spektrometru, kuris perduoda duomenis į kompiuterį, čia duomenys apdorojami programa Avantes. Elektroliuminescencijai matuoti naudojamas tas pats AvaSpec 2048 spektrometras. Prie bandinio prijungiamas įtampos šaltinis, eksitonams anihiliuojant emituojami fotonai. Naudojant tą patį AvaSpec 2048 spektrometrą matuota ir bandinių sugertis. Iš jos galime nustatyti medžiagų apytikslius LUMO energijų lygmenis. Bandinys yra apšviečiamas deuterio – gyvsidabrio lempa ir spektrometru registruojama pro bandinį praėjusi šviesa. Taigi, jeigu medžiaga sugeria šviesą, tai matuojama sugertis bus praėjusios šviesos santykis su į bandinį kritusia šviesa.

Norint išmatuoti HOMO lygmenų vertes, reikia išmatuoti jonizacijos potencialą. Jonizacijos potencialas rodo, kokios energijos reikia, kad elektronas būtų išlaisvintas iš atomo. Jonizuojančio potencialo matavimams, pradžioje ant aliuminio folijos, dengtos polimeru, užlašinamas paruoštas tirpalas. Tirpalas ruošiamas tirpinant mūsų matuojamas organines medžiagas tetrahidrofurano (*trump.* THF) tirpiklyje. Aliuminio folija su paruošta medžiaga apie 10 minučių kaitinama iki 60°C įkaitintoje krosnelėje. Bandinys patalpinamas į matavimo įrenginį, įelektrinamas, po to apšviečiamas fiksuotos energijos šviesa. Elektronai, išmušti šviesos, kuria fotosrovę, kuri užrašoma tokia lygtimi:

$$I^{0,5} = A(h\nu - E_{th}), \quad (9)$$

čia A yra elektrono išlaisvinimo darbas, o E_{th} – išorinio fotoefekto slenkstinė energija. Kadangi fotosrovė šiuo atveju yra proporcinga teigiamo elektrodo potencialo kitimo spartai, tai (9) formulė perrašoma taip:

$$I^{0,5} \sim \left(\frac{\Delta U}{\Delta t} \right)^{0,5}. \quad (10)$$

Šiuose matavimuose registruojamas potencialo kitimas, kurio kvadratinės šaknies priklausomybę nuo kvanto energijos reikia tiesiškai aproksimuoti iki susikirtimo su abscisių ašimi, susikirtimo taškas ir yra ieškoma energija E_{th} .

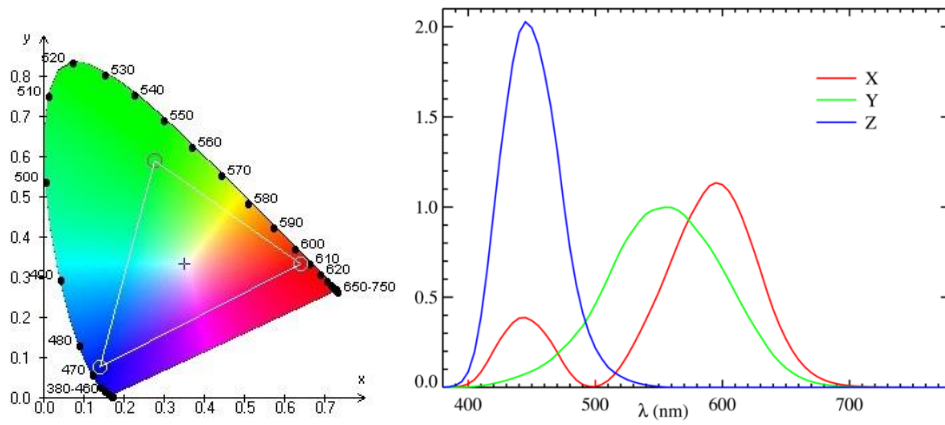
4.3. Spalvinė diagrama

Spalvos suvokimas ir fizikinių parametrų verčių nustatymas nėra tapatus. Žmogaus akis yra sudaryta iš šviesai jautrių receptorių: trijų rūšių kūgelių ir stiebelių. Šie kūgeliai yra panašūs, tačiau juose yra skirtingi fotopigmentai, kurių kiekvienas atpažįsta tam tikrą spektrą, t.y. raudoną, žalią ir mėlyną. Stiebeliai teikia mažai spektrinės informacijos, todėl spalvos nustatymui reikalingi visi receptoriai.

Spalvos aprašymui fizikiniais parametrais taikoma tarptautinės apšvietimo komisijos (*Commission Internationale de l'Eclairage, trump. CIE*) priimta sistema. Kiekvieną spalvą atitinka tam tikros funkcijos, iš kurių galima rasti spalvio koordinatas (11 formulė).

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, y = \frac{Y}{X + Y + Z}. \quad (11)$$

Taigi, panaudojus šią formulę, galima atvaizduoti tikrąsias spektro spalvas [27]. CIE chromatogramos (kairėje) ir funkcijų X , Y , Z (dešinėje) pavyzdžiai pateikti 11 pav.



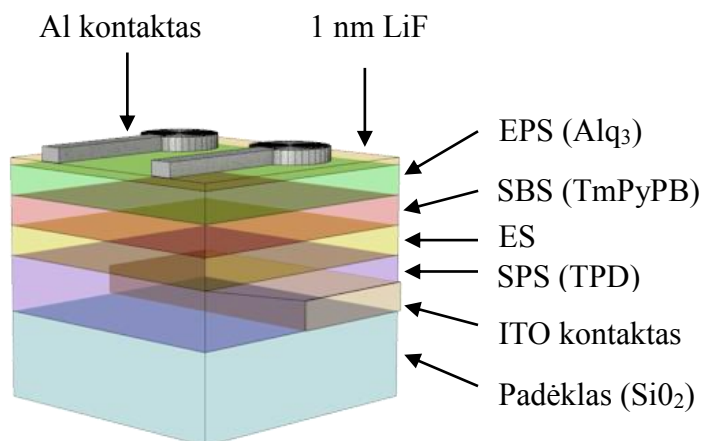
11 pav. Kairėje – CIE chromatogramos vaizdas. Ašys atitinka x ir y spalvines koordinates. Dešinėje – spalvinės X , Y , Z funkcijos, kurios atitinka x , y , z spalvinių koordinatų spektrinį pasiskirstymą.

5. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

5.1. Papildomi sluoksniai

Formuojant organinius šviestukus svarbu parinkti tinkamus papildomus sluoksnius. Šiame darbe buvo naudotos TPD, TmPyPB, Alq₃ ir LiF medžiagos. Toliau aptarsime šių medžiagų savybes.

Šiame darbe aprašomų tirtų organinių šviesą emituojančių prietaisų sandara pavaizduota 12 pav. Ant stiklinio padėklo, su iki pusės nuėsdintu ITO, užgarinamas skylių pernašos sluoksnis (SPS), ant SPS užgarinama emisinė tiriamoji medžiaga (ES), skyles blokuojantis sluoksnis (SBS), elektronų pernašos sluoksnis ir plonas LiF sluoksnis (šis garinamas aliuminio adhezijai prie EPS gerinti) [28]. Tuomet bandinys perkeliamas ant kitos kaukės ir garinamas aliuminis.

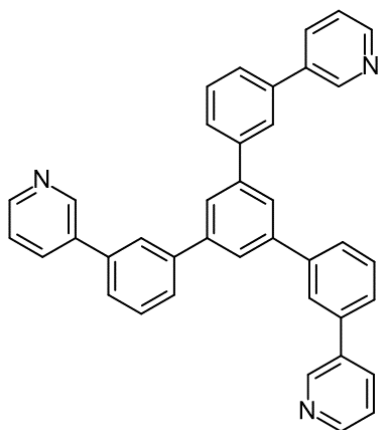


12 pav. Darbe aprašomų formuotų organinių šviesą emituojančių prietaisų sandara.

Pakalbėkime šiek tiek plačiau apie šiame darbe naudojamas organines medžiagas: skylių pernašos N,N'-difetil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diaminą (*trump.* TPD), skyles blokuojančią 1,3,5-tris(m-pyrid-3-yl-phenyl) benzeną (*trump.* TmPyPB) ir elektronų pernašos – aliuminio trichinolinatą (*trump.* Alq₃).

Skylių pernašos medžiaga naudojama sluoksniuose yra TPD. Šios medžiagos molekulinė struktūra vaizduojama 3 pav. Organinė medžiaga TPD pasižymi geromis skylių pernašos savybėmis, tačiau ji turi ir trūkumų – laikui bėgant kristalizuojasi ir jos savybės blogėja [23], tačiau TPD yra viena plačiausiai naudojamų 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/Alq₃/Ca, tai iš TPD į Alq₃ skylės pereina lengvai, bet elektronai atkeliaujantys iš Alq₃ per TPD nepraeina dėl didelio barjero aukščio. Nustatyta, kad TPD, lyginant su kitomis skylių pernašos medžiagomis, pasižymi 10⁻⁴–10⁻⁵ cm²/Vs krūvininkų judriu [29]. Skyles blokuojantis sluoksnis naudojamas šiame darbe aprašomiems šviesos diodams buvo TmPyPB, jo molekulinė struktūra vaizduojama 13 pav. Šios medžiagos HOMO energija lygi - 6.68 eV, o LUMO energija atitinka



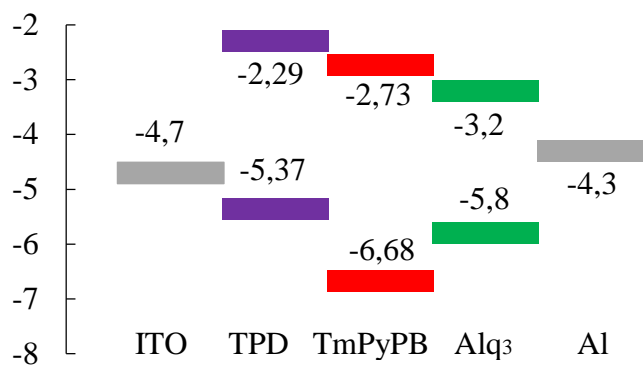
13 pav. TmPyPB molekulinė struktūra.

- 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)₃ (Tris (2-phenylpyridinato-C²,N) iridis), tai stebima geresnė elektronų pernaša į emisinį sluoksnį [8], [30]. Dar vienas svarbus sluoksnis šviesos dioduose - elektronų pernašos sluoksnis. Tiriamajime OLED buvo naudojama Alq₃ medžiaga, kurios cheminė formulė parodyta 4 pav. Ši medžiaga sugeria šviesą mėlynos šviesos spektro dalyje, kai tuo tarpu elektroluminescencija yra žaliabangėje srityje.

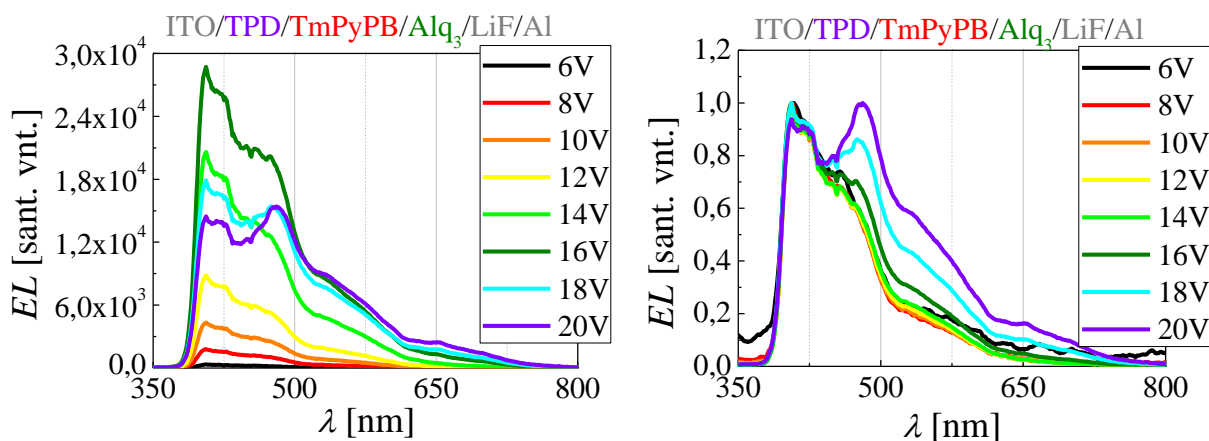
Ruošiant šviestuko sandarą papildomi sluoksniai buvo garinami vakuume, kur užgaravusių medžiagų storiai registruojami detektoriumi. Papildomų garintų sluoksnių storiai ir temperatūros yra:

- TPD storis – 40 nm, $T = 150^{\circ}\text{C}$,
- TmPyPB storis – 30 nm, $T = 190^{\circ}\text{C}$,
- Alq₃ storis – 30 nm, $T = 230^{\circ}\text{C}$,
- LiF storis – 1 nm, $T = 845^{\circ}\text{C}$,
- Al storis – 100 nm, $T = 660^{\circ}\text{C}$.

Siekiant palyginti šviesą emituojančių sandarų su emisinėmis medžiagomis rezultatus, buvo matuotas bandinys, kuriame nenaudotos tiriamos emisinio sluoksnio medžiagos. Sandaros ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al (*trump.* OLED 0) sluoksnių energinė diagrama pavaizduota 14 pav. Skylės negali pereiti į Alq₃ sluoksnį, nes joms sudaromas didelis energijos bareras iš TPD sluoksnio į TmPyPB. Dėl šios priežasties krūvininkai rekombinuoja TPD sluoksnyje. Šios sandaros elektroluminescencija vaizduojama 15 pav. Šiame grafike matyti elektroluminescencijų smailės ties 400 nm, 425 nm 455 nm, 470 nm (TPD), ties 550 nm (Alq₃) ir 650 nm [31], [32].



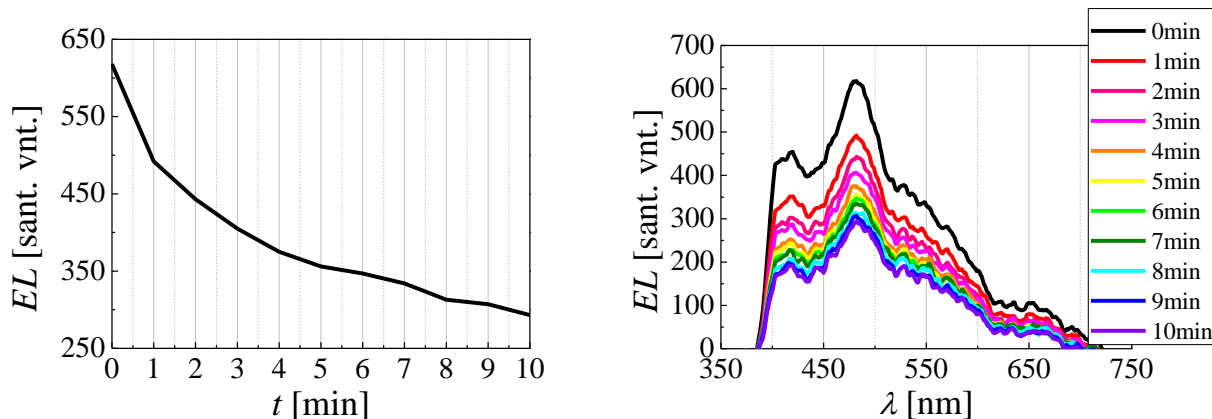
14 pav. Šviesos diodio ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al energijų diagrama.



15 pav. Šviesos diodio ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al elektroliuminescencijos spektro priklausomybė nuo įtampos (normuotas spektras dešinėje).

Paanalizavus spektro, normuoto į vienetą, priklausomybę nuo įtampos (žr. 15 pav. dešinią grafiką), matyti, kad didėjant įtampai išryškėja smailė ties 480 nm, ji atitinka 470 nm smailę, tačiau pasislenka į raudonų bangų pusę dėl didelio elektrinio lauko. OLED 0 voltamperinė charakteristika parodyta priede 37 pav.

Taip pat tirtas OLED 0 *EL* gėsimas laike. 16 pav. pavaizduota elektroliuminescencijos (*EL*) intensyvumo priklausomybė nuo laiko. Matyti, kad gėsimas yra netiesinis ir artimas eksponentiniam gėsimui. Gėsimas tirtas esant 12 V įtampai, bet ties 16 V gėsimas staigesnis (žr. priedo 38 pav.).

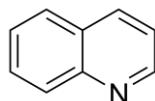


16 pav. Šviestuko ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al EL maksimumo (kairėje) ir spektro (dešinėje) priklausomybės nuo laiko.

Taigi, toliau analizuojami šviesą emituojančios sandaros bus lyginamos su ITO/TPD/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al (OLED 0) sandara.

5.2. Chinolino dariniai su chloro pakaitais

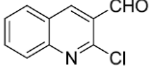
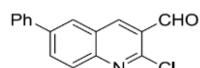
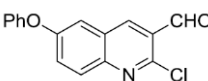
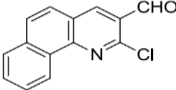
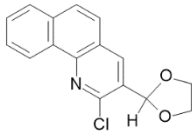
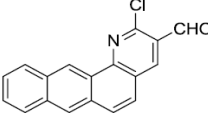
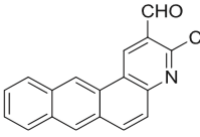
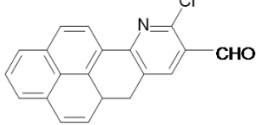
OLED dariniams taikytos chinolino darinių su chloro pakaitu emisinės medžiagos. Chinolinas – tai heterociklinis organinis junginys, kurio cheminė formulė yra C₉H₇N. Jis sudarytas iš naftaleno žiedo, kur vienas anglies atomas pakeistas azotu (žr. 17 pav.).



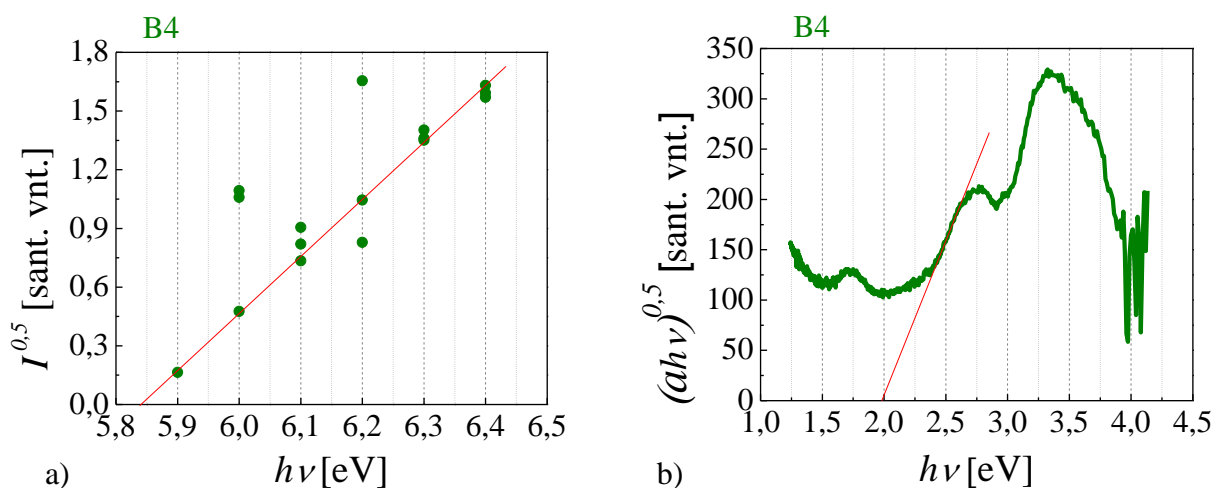
17 pav. Chinolino darinio molekulinė struktūra.

Liuminescencines medžiagas, naudojamas OLED prietaisuose, galima lengvai kontroliuoti keičiant molekulės struktūrą. Keičiant įvairius pakaitus ar pridėdant įvairių atomų jungtis, galima nustatyti reikalingą molekulinę struktūrą šviesą emituojantiems prietaisams. Šiame darbe aprašomų organinių šviesą emituojančių prietaisų sandaroms formuoti naudotų chinolino su chloro pakaitais darinių molekulinės struktūros pateiktos 1 lentelėje. Taip pat lentelėje pateiktos medžiagų garavimo temperatūros bei garavimo greičiai.

1 lentelė. Organiniams šviesą emituojantiems prietaisams taikytos emisinio sluoksnio medžiagos ir jų cheminės sandaros.

| Nr. | Molekulinė struktūra | Molinė masė, g/mol | t _{garavimo} , °C | V _{garavimo} , nm/min |
|-----|---|--------------------|----------------------------|--------------------------------|
| A1 |  | 191 | 148 | 10 |
| A2 |  | 267 | 50 | 30 |
| A3 |  | 282 | 96 | 30 |
| B1 |  | 241 | 96 | 30 |
| B2 |  | 285 | 148 | 10 |
| B3 |  | 291 | 96 | 10 |
| B4 |  | 291 | 96 | 35 |
| B5 |  | 315 | 148 | 10 |

Pradžioje buvo išmatuotos chinolino darinių su chloro pakaitais HOMO ir LUMO energijų vertės [9]. Naudojant jonizuojančio potencialo metodą randamas HOMO lygmuo. Fotosrovės priklausomybė nuo fotono energijos atvaizduojama, kaip parodyta 18 a pav. Ši priklausomybė tiesiškai aproksimuojama, o tiesės susikirtimo taškas su abscisių ašimi atitinka HOMO lygmens energiją. Toliau išmatuota sugertis Tauco atvaizdavime parodyta 18 b pav. Gauta priklausomybė tiesiškai aproksimuojama iki tiesės susikirtimo su abscisių ašimi, ir susikirtimo taškas atitinka optinio tarpo energiją. Iš HOMO lygmens energijos atėmus energiją gautą iš sugerties, apskaičiuojame LUMO lygmenį.



18 pav. Medžiagos HOMO ir LUMO lygmenų nustatymui reikalingi matavimai: a) medžiagos B4 jonizacinio potencialo kreivė, b) B4 sugerties spektras.

Išmatavus medžiagų HOMO lygmenų vertes buvo pastebėta, kad didžiosios dalies medžiagų energijų nustatyti nepavyko, mat šių vertės buvo didesnės už 6 eV, todėl energijų vertės, aprašomos darbe, paimtos iš straipsnio [14]. Taip pat antroje lentelėje parodytos išmatuotos medžiagų kvantinės išeiigos vertės (*trump.* QY). Organiniams šviesos diodams formuoti naudotų medžiagų HOMO ir LUMO vertės parodytos 2 lentelėje. Anodo (ITO) energija lygi – 4,7 eV, o katodo (Al) energija – 4,3 eV.

2 lentelė. Tirtų medžiagų energinės HOMO ir LUMO vertės bei kvantinė išeiiga.









| Medžiaga | HOMO, eV | LUMO, eV | E_{g_opt} , eV | QY, % |
|----------|----------|----------|-------------------|-------|
| A1 | -5,8 | -3,1 | 2,7 | 1,5 |
| A2 | -5,8 | -3,1 | 2,7 | 1,7 |
| A3 | -5,7 | -3,1 | 2,6 | 1,1 |
| B1 | -5,9 | -3,4 | 2,5 | 1,1 |
| B2 | -5,9 | -3,3 | 2,6 | 0,8 |
| B3 | -5,8 | -3,3 | 2,5 | 5,7 |
| B4 | -5,85 | -3,3 | 2,4 | 13,9 |
| B5 | -5,8 | -3,5 | 2,3 | 8,9 |

Žinodami medžiagų energijų lygmenis galime pasakyti, kurios iš emisinių medžiagų turėtų būti tinkamiausios OLED dariniams. Kadangi eksperimente naudotos skylių pernašos medžiagos HOMO lygmuo atitinka -5,37 eV energijos vertę, tai geriausiai elektroluminescuoti turėtų sandaros

su emisiniais sluoksniais, kurių HOMO lygmens energija panaši į TPD medžiagos HOMO lygmens energiją. Iš 2 lentelės matyti, kad artimiausia energija yra medžiagose A3 ir B4 – po -5,7 eV.

Paruoštų OLED su chinolino pagrindu sandaros parodytos 3 lentelėje (kartu su storių vertėmis). Toliau spektrus analizuosime suskirstę į dvi grupes: A ir B, mat šių medžiagų struktūros skiriasi – A grupė: chinolinas be fenilo grupės (A1), su fenilo grupe (A2) ir su fenilo oksido grupe (A3), tuo tarpu B grupė pasižymi didėjančiu benzeno žiedų skaičiumi prijungtu prie chinolino pagrindo.

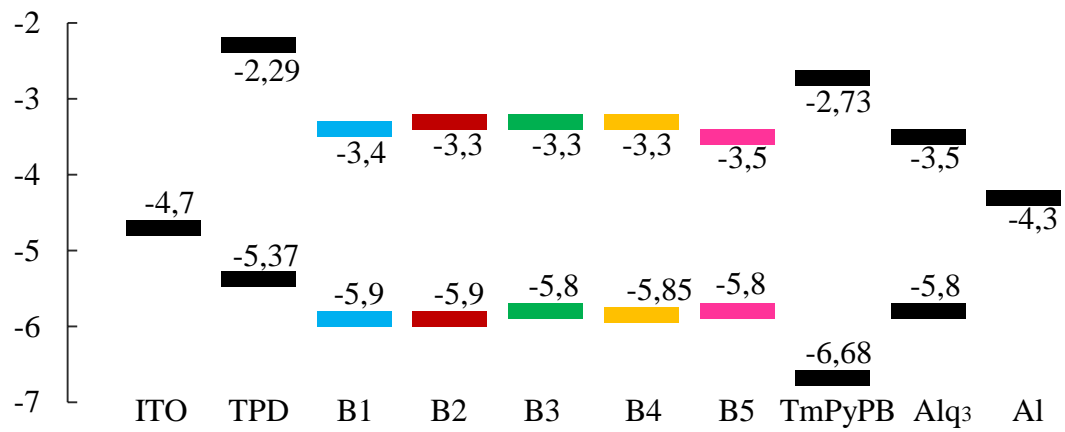
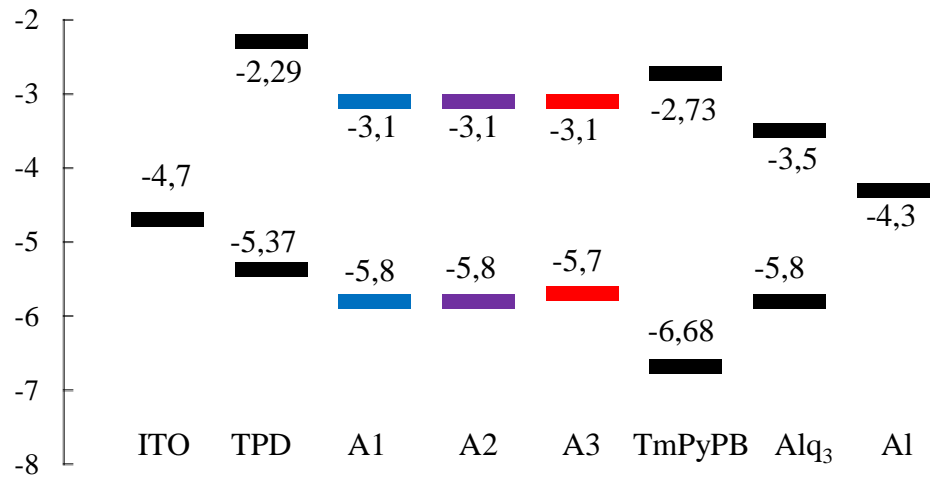
3 lentelė. Šviesą emituojančių prietaisų sluoksnių sandara, jų elektroliuminescencijos nuotraukos ir slenkstinės įtampos.

| Medžiaga | Trump. | Diodo sluoksnių sandara | d_{ES} , nm | Pav. | U , V |
|----------|---------|--|---------------|---|---------|
| A1 | OLED A1 | ITO/TPD/A1/TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al | 10 |  | 5 |
| A2 | OLED A2 | ITO/TPD/A2/TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al | 86 |  | 6 |
| A3 | OLED A3 | ITO/TPD/A3/TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al | 95 |  | 5 |
| B1 | OLED B1 | ITO/TPD/B1/TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al | 56 |  | 8 |
| B2 | OLED B2 | ITO/TPD/B2/TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al | 45 |  | 6 |
| B3 | OLED B3 | ITO/TPD/B3/TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al | 35 |  | 6 |
| B4 | OLED B4 | ITO/TPD/B4/TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al | 70 |  | 7 |
| B5 | OLED B5 | ITO/TPD/B5/TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al | 52 |  | 4 |

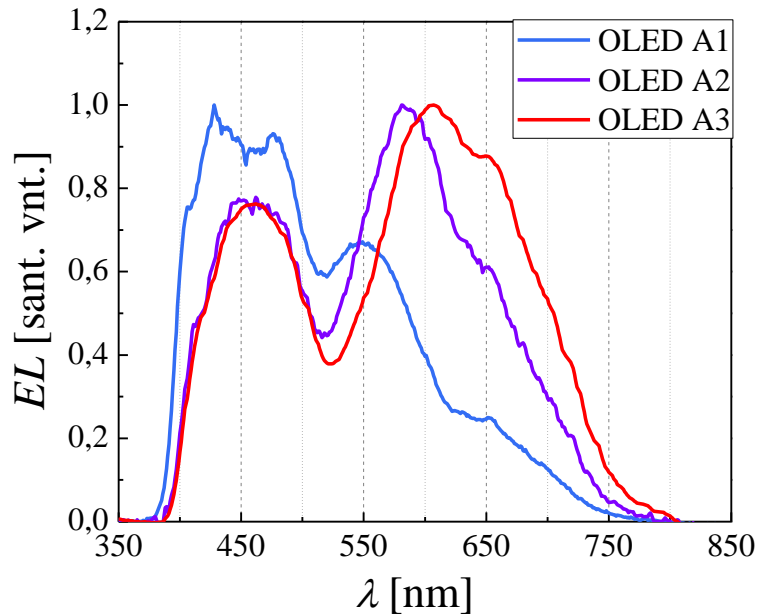
Šviesos diodų: OLED A1 – OLED A3, OLED B1 – OLED B5 energinės diagramos parodytos 19 pav. Matyti, kad mažiausias barjeras skylėms yra sudaromas medžiagų TPD ir A3 bei TPD ir B4 sandūrose: čia susidaro 0,33 eV barjeras. Medžiagoms A1, A2 ir B3 barjeras skylėm didesnis – 0,43 eV. Didžiausias barjeras sudaromas iš TPD sluoksnio į B1 ir B2 sluoksnius (0,53 eV). Tuo tarpu elektronams įveikus 0,47 eV barjerą sudarytą Alq₃ ir TmPyPB medžiagų sandūroje, jie gali laisvai keliauti į visus emisinius sluoksnius be jokių barjerų. Medžiagos A3 HOMO lygmuo yra šiek tiek pakilęs lyginant su medžiagomis A1 ir A2, kur šių medžiagų struktūra nežymiai skiriasi. Taip yra todėl, kad medžiaga A3 praturtinta deguonimi [33].

Šviestukų su A1 (OLED A1), A2 (OLED A2) ir A3 (OLED A3) medžiagomis elektroliuminescenciją matome 20 pav. OLED A1, OLED A2 ir OLED A3 *EL* priklausomybės nuo įtampos pateiktos priede 39 pav. Šviesos diodo OLED A1 elektroliuminescencijos smailės yra ties

425 nm, 470 nm, 550 nm ir 650 nm. Kadangi medžiaga A1 turėtų liuminescuoti ties 460 nm, o smailė ties 470 nm yra intensyvesnė, gali būti, jog turime *EL* tiek OLED 0 spektro ties 470 nm, tiek OLED A1 emisinio sluoksnio liuminescencijos ties 460 nm spektrų sanklotą. Taip pat medžiagos A2 energijų tarpas prietaise OLED A2 atitinka šios medžiagos *EL* ties 460 nm. Taip pat pastebima smailė, kuri atitinka 580 nm, šią smailę galima paaiškinti kaip krūvininkų rekombinacijos TPD ir A2 tarp sluoksnyje pasekmę. Šviestuko su A3 medžiaga *EL* spektre matyti trys smailės: 455 nm, 610 nm ir 650 nm. Sluoksnio A3 smailė turėtų atitikti liuminescenciją ties 480 nm, gali būti, kad ši persikloja su TPD smaile ties 455 nm, tuo tarpu smailė ties 610 nm galimai atitinka krūvininkų rekombinaciją medžiagų A3 ir Alq₃ tarp sluoksnyje [19]. Taigi, matyti, kad šiuose prietaisuose matoma tiek papildomų medžiagų (TPD ir Alq₃), tiek emisinio sluoksnio *EL*. Visų A grupės šviesą emituojančių sandarų elektroluminescencijos priklausomybės nuo pridėtos įtampos spektruose matyti, jog didėjant prijungtai įtampai, didėja žaliabangės srities smailių amplitudė, tai rodo, jog rekombinacijos procesai vyksta tarp sluoksniuose.



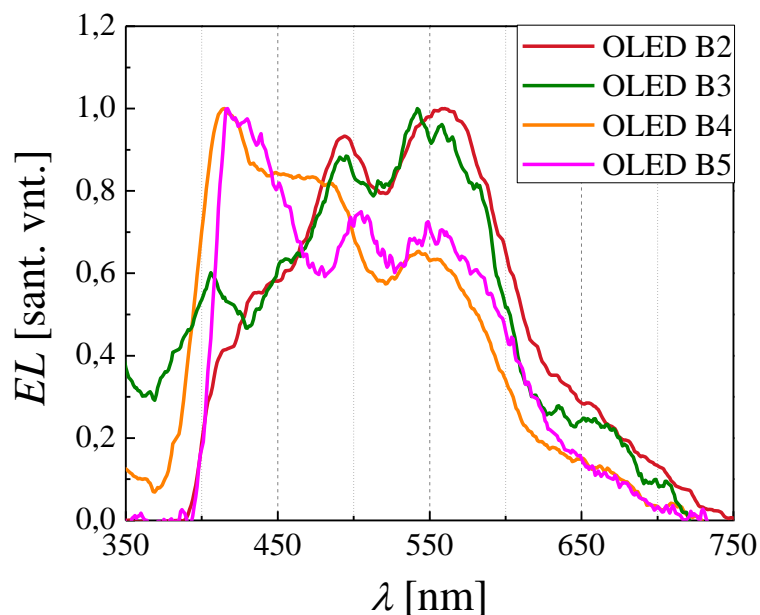
19 pav. Šviesą emituojančių sandarų sluoksnių HOMO ir LUMO energijų diagramos.



20 pav. Šviesą emituojančių sandarų OLED A1, OLED A2 ir OLED A3 *EL* spektrai.

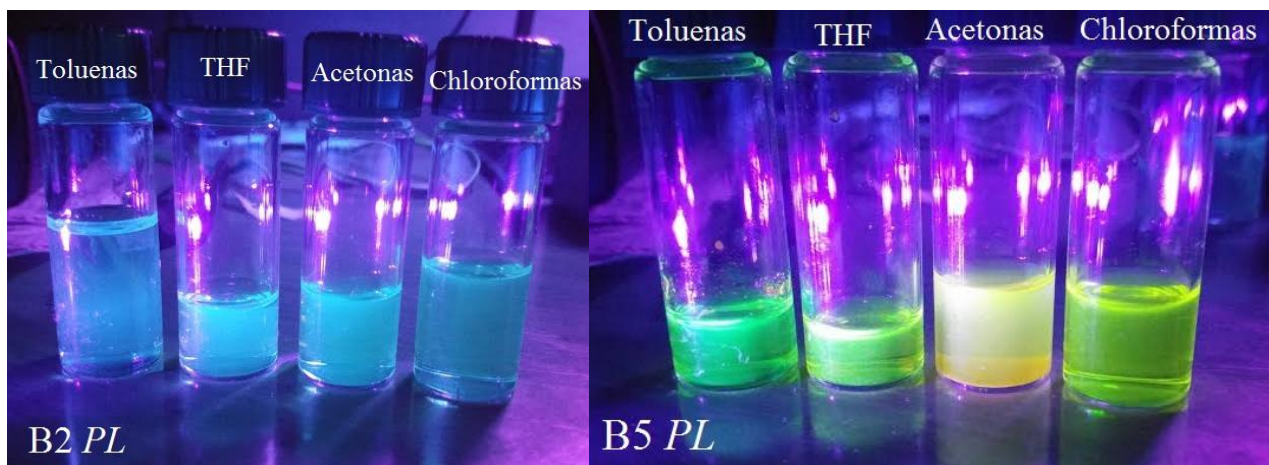
OLED B2, OLED B3, OLED B4 ir OLED B5 elektroliuminescencijų spektrų palyginimas parodytas 21 pav. Šviesą emituojančios sandaros su B1 medžiaga ištirti nepavyko dėl atsirandančių defektų aprašytų 2.2. skyrelyje. Šie galėjo atsirasti dėl tarp sluoksnyje susidariusių pūslių bei metalo atomų difuzijos į gilesnius sluoksnius. Pasiiekus 8 V diodas įsijungdavo, tačiau padidinus išorinę įtampą keliais voltais prasidėdavo staigus gesimas. Medžiagos B2 optinis energijų tarpas yra 2,6 eV, tai atitinka 480 nm. OLED B2 spektre matomos smailės: 410 nm ir 425 nm (TPD), 490 nm (B2 emisinė medžiaga) ir 550 nm (Alq_3). Taigi, emisinio sluoksnio spektras, lyginant su A grupės medžiagomis, yra šiek tiek pasislinkęs į raudonų bangų pusę. Panašus spektras yra ir OLED B3 diodo, čia optinis tarpas yra 2,5 eV ir atitinka spektrą, taigi, matomos 410 nm ir 455 nm TPD smailės, 495 nm emisinės medžiagos ir 550 nm Alq_3 emisija. OLED B2 ir OLED B3 spektruose aiškiai matyti, kad TPD *EL* amplitudė mažesnė nei emisinės medžiagos. Tačiau šviesą emituojančiose sandarose su B4 ir B5 medžiagomis, matyti, kad čia TPD spektro amplitudė didesnė nei sandarose su B2 ir B3 medžiagomis. OLED B4 smailė ties 485 nm sutampa su medžiagos B4 optiniu draustinių energijų tarpu, kuris atitinka 2,55 eV. OLED B5 spektro smailė atitinkanti 540 nm sutampa su emisinės medžiagos optiniu energijų tarpu, kuris lygus 2,3 eV (540 nm). Priede 40 pav. pavaizduoti B grupės medžiagų elektroliuminescencijų priklausomybės nuo įtampos spektrai. Matyti, kad šviesos sandarų su B2 ir B3 medžiagomis spektras didinant prijungtą įtampą mažai kinta: nežymiai mažėja TPD amplitudė. Tuo tarpu šviesos sandarų su B4 ir B5 medžiagomis spektre matyti, kad didinant įtampą ryškėja TPD įtaka spektrui, o tiriamųjų medžiagų emisijos amplitudė mažėja. Nors šviesą

emituojančiose sandarose skylės blokuoja TmPyPB sluoksnis, tačiau krūvininkai gali difunduoti per TmPyPB sluoksnį, į Alq₃ medžiagą ir ten anihiliuoti išspinduliuodami fotonus [34].

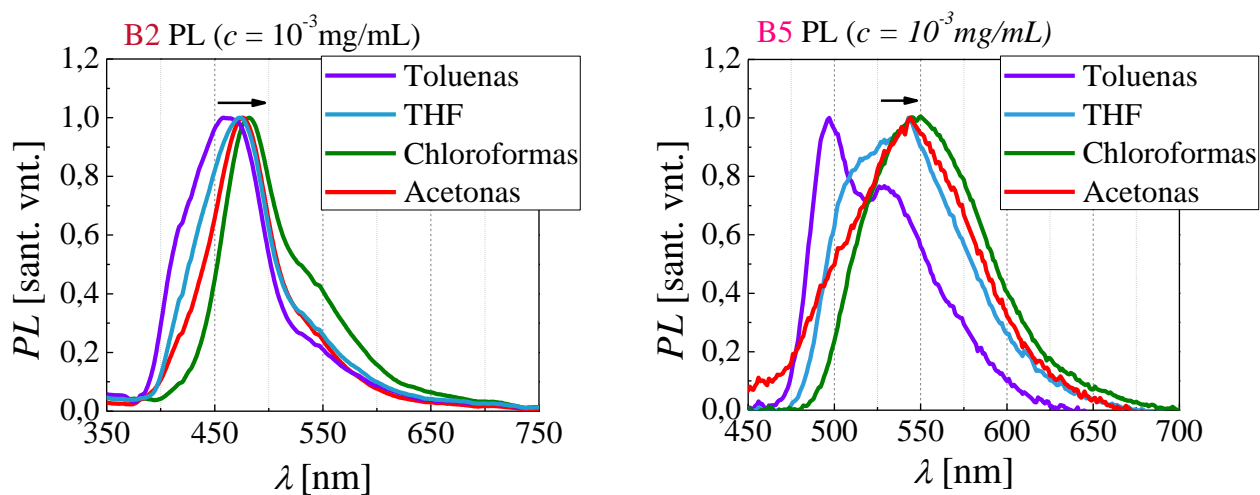


21 pav. Šviesą emituojančių sandarų su B grupės medžiagomis elektroluminescencija.

Iš darbe tirtų medžiagų dvi (B2 ir B5) nebuvo aprašomos straipsnyje [14], todėl buvo tirtos šių medžiagų fotoluminescencijos tirpikliuose. Naudojami tirpikliai buvo toluenas (C₆H₅CH₃), tetrahidrofuranas (*trump.* THF, (CH₂)₄O), chloroformas (CHCl₃) ir acetonas ((CH₃)₂CO). Šių tirpiklių poliškumai remiantis [22] yra: tolueno 0,099, THF 0,207, chloroformo 0,259, acetono 0,355. Paruoštų tirpalų koncentracija buvo 10⁻³ mol/L, o tirpalai kaitinti 70°C temperatūroje nuo 2 iki 5 minučių. Tirpalų nuotraukos parodytos 22 pav., o išmatuoti spektrai - 23 pav. Medžiagos acetone pilnai neištirpo, todėl nepaisydami tirpalų su acetonu luminescencijos, galime matyti, kad fotoluminescencijos spektruose pasireiškia batochrominis poslinkis. B2 medžiagos spektro smailė toluene atitinka 460 nm, THF – 473 nm, chloroforme – 480 nm, o acetone – 475 nm. Tuo tarpu medžiagos B5 PL smailė toluene yra ties 527 nm, THF – 535 nm, chloroforme – 541 nm ir acetone – 535 nm.

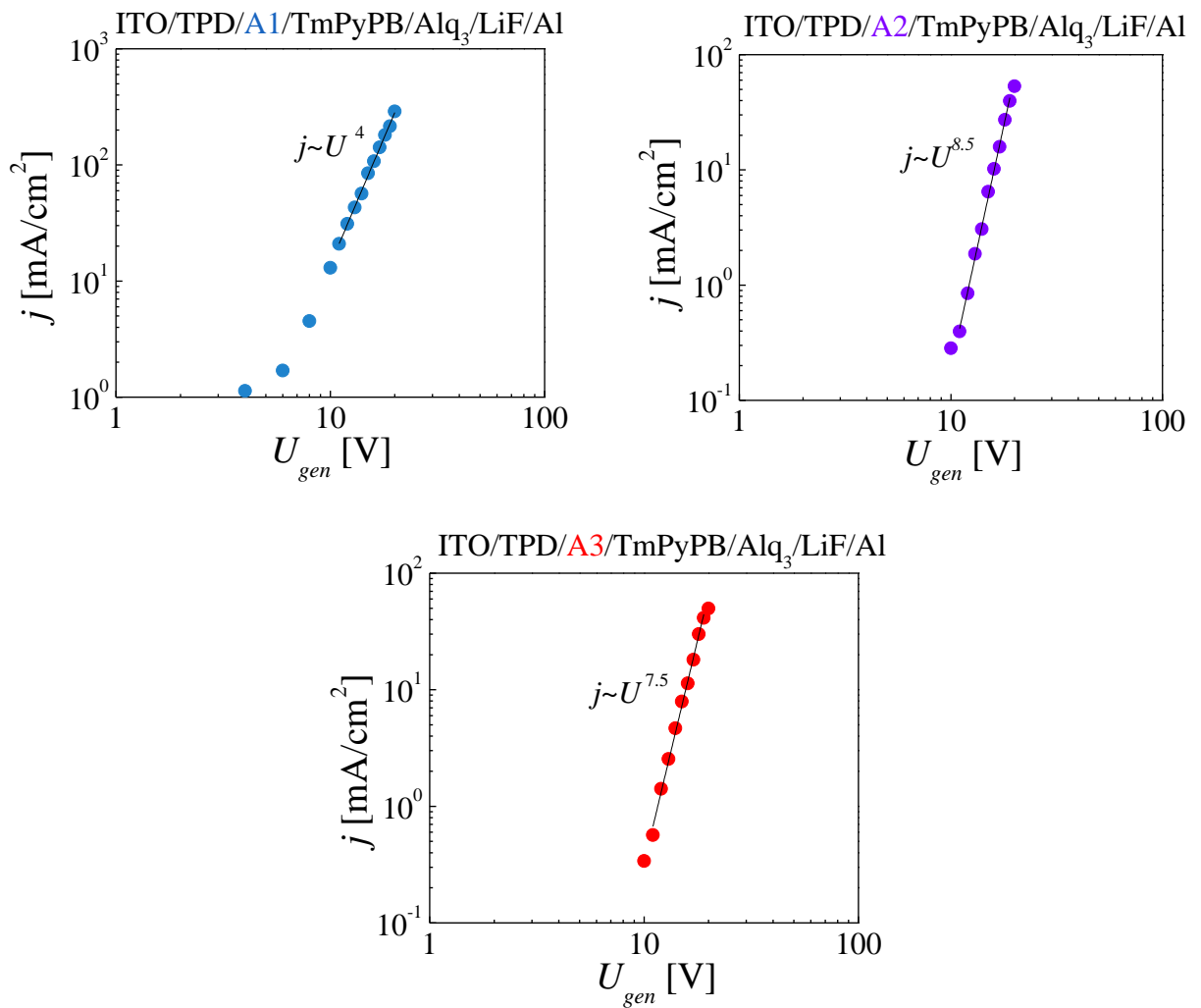


22 pav. B2 ir B5 medžiagų tirpalų fotoluminescencija.



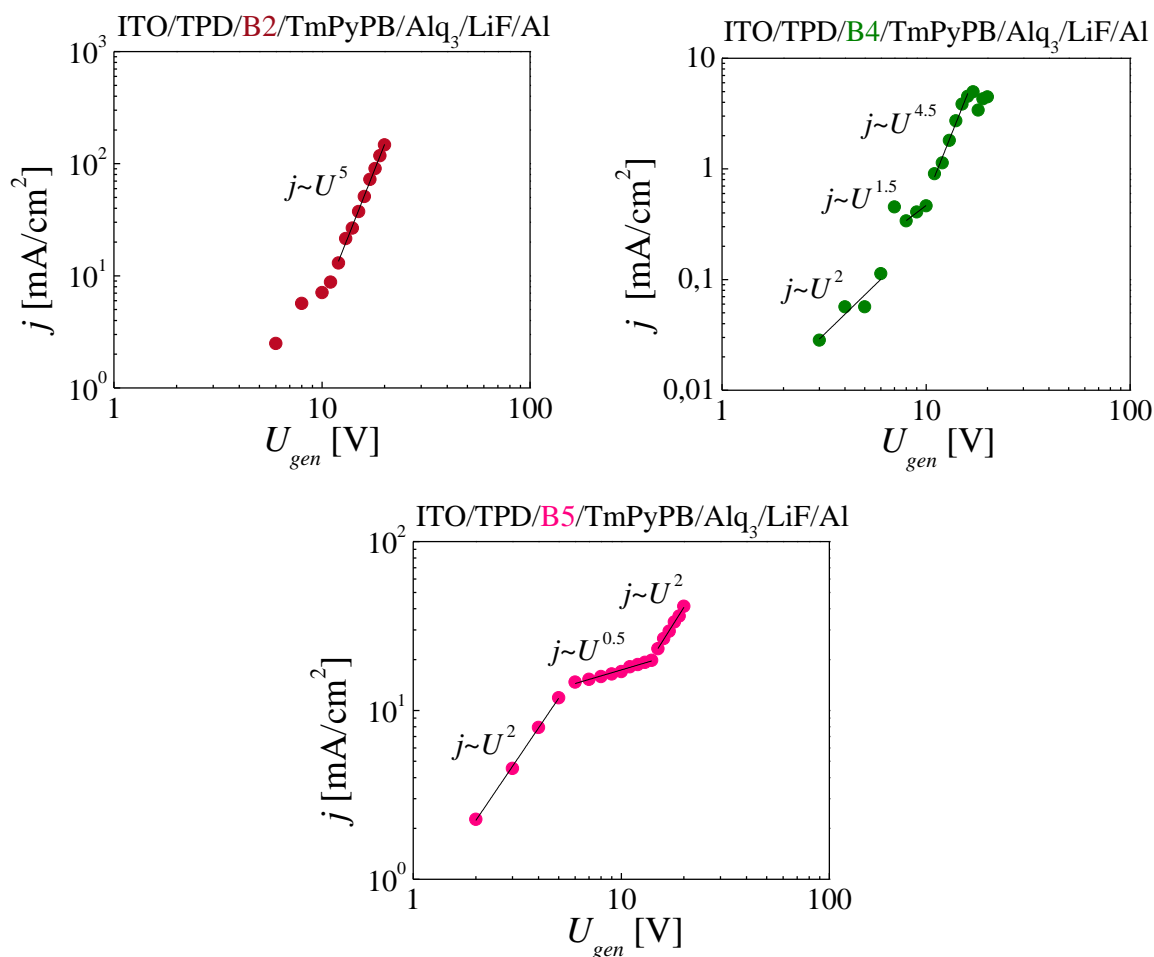
23 pav. Medžiagų B2 ir B5 fotoluminescencijų spektrai.

Toliau aptarkime tirtų OLED $j-U$ charakteristikas. Sandarų su A grupės medžiagomis $j-U$ charakteristikos pavaizduotos 24 pav. Iš šių grafikų matyti, kad šviesos dioduose $j \sim U^n$, kur $n > 2$, o tai reiškia, kad sandaroje prilipimo lygmenys yra pilnai užpildyti ir vyksta krūvininkų injekcija iš elektrodo be prilipimo lygmenų įtakos.



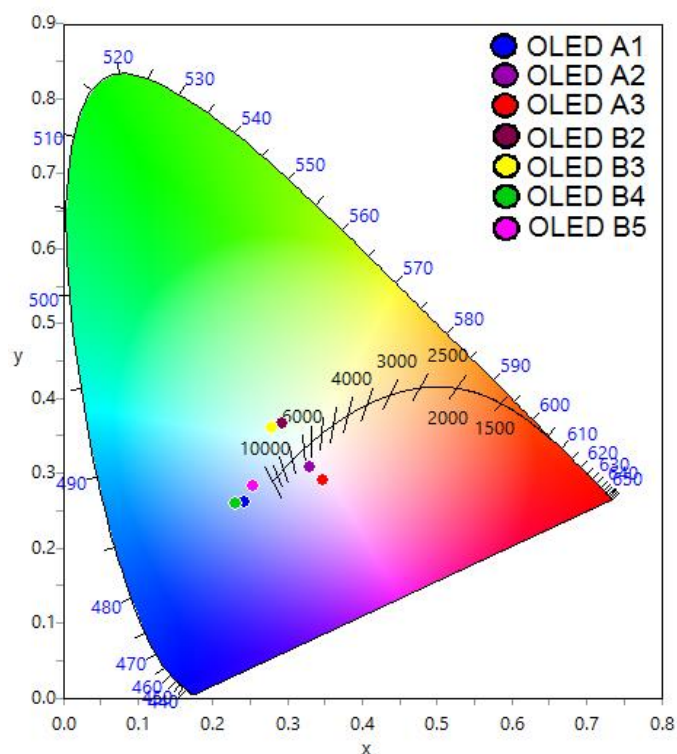
24 pav. Organinių šviesą emituojančių sandarų su A grupės medžiagomis j - U charakteristikos.

25 pav. pateiktos šviesos diodų su B grupės medžiagomis j - U charakteristikos. OLED B2 veikia su užpildytomis gaudyklėmis ir $j \sim U^5$. OLED B4 matomi artimi ominiame, EKRS ir užpildytų prilipimo lygmenų režimai. Taigi, krūvininkų injekcija be pagavos prasideda nuo 11 V. Tuo tarpu sandaroje su B5 medžiaga nuo 2 V ir nuo 15 V vyrauja EKRS.



25 pav. Organinių šviesą emituojančių sandarų su B grupės medžiagomis j - U charakteristikos.

Naudojant „Osram Sylvania“ programą, skirtą spalvos nustatymui (*trump. CIE*), rastos sandaros OLED 0 spalvinės koordinatės, kurios yra $x = 0,23$, $y = 0,26$. Šios vertės atitinka mėlyną spalvą. *CIE* chromatograma patarodyta 26 pav. Šviesos diodų spalvinės koordinatės yra: OLED A1 – $x = 0,24$ ir $y = 0,26$ (melsva), OLED A2 – $x = 0,33$ ir $y = 0,31$ (balta), OLED A3 atitinka $x = 0,35$ ir $y = 0,29$ (rusva), o OLED B2 – $x = 0,29$ ir $y = 0,37$ (žalsva). OLED B3 atitinka $x = 0,28$, $y = 0,36$ (žaliai mėlyna), OLED B4 $x = 0,23$, $y = 0,26$ (mėlyna), o OLED B5 atitinka $x = 0,255$ ir $y = 0,28$ (balta). Matyti, kad šviesos sandarų emituojama šviesa yra artima baltai spalvai, tačiau balti spektrai (nenukrypę į mėlynų, žalių ar raudonų bangų pusę) yra tik OLED A3 ir OLED B5.



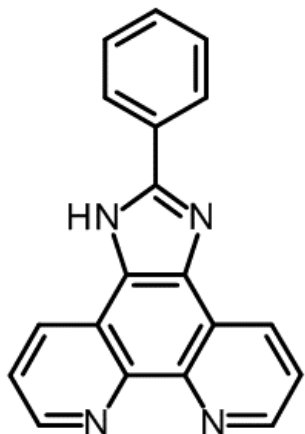
26 pav. Šviesą emituojančių sandarų CIE 1931 chromatografinė diagrama.

Taigi, apibendrinant šį poskyrį galime teigti, kad:

- Šviesos sandarų su A grupės medžiagomis elektroliuminescencijos spektras sutampa OLED A2 ir OLED A3, todėl spektro sutapimą (20 pav.) lemia fenilo (Ph) grupė.
- B grupės medžiagų benzeno žiedų išsidėstymas molekulėje lemia krūvininkų rekombinacijos emisiniame sluoksnyje mažėjimą, tai galime matyti iš 21 pav., dėl to TPD įtaka darinio spektrui sustiprėja.
- Iš 23 pav. matyti, kad didėjant tirpiklio poliškumui B2 ir B5 medžiagose pasireiškia batochrominis poslinkis, nes, dėl pakitusio dipolinio momento šuolio iš sužadintos į pagrindinę būseną, energija sumažėja.
- Šviesos sandarose krūvio injekciją didesniu nei $j \sim U^2$ laipsniu lemia gaudyklių užsipildymas: joms užsipildžius krūvininkai gali keliauti į tūrį be pagavimo.

5.3. Fenilimidazo(4,5-f)1,10-fenantrolino dariniai

Fenilimidazo(4,5-f)1,10-fenantrolino molekulinė struktūra pavaizduota 27 pav [13]. Tirtos medžiagos pateiktos 4 lentelėje.

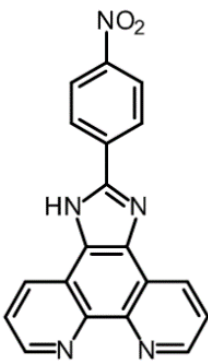


27 pav. Tiriamų medžiagų pagrindo molekulinė struktūra.

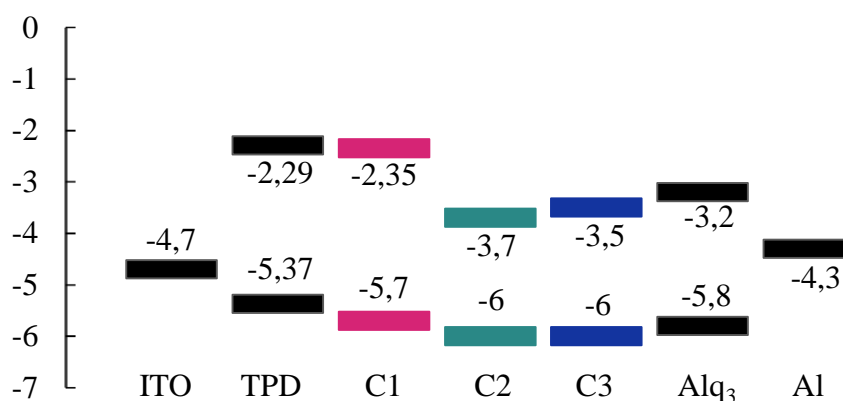
Prie struktūros, kuri pateikta 27 paveiksle, prijungti trys pakaitai prie fenilimidazo grupės: prie medžiagos C1 CH₃ grupė, prie C2 – boras ir prie C3 medžiagos prijungta NO₂ grupė. Skyrelyje 4.2. aprašytais metodais išmatuotos medžiagų sugertys ir jonizacijos potencialai, iš kurių įvertinti medžiagų HOMO ir LUMO lygmenys. Iš sugerčių galime pasakyti, kad tiriamos medžiagos turėtų liuminescuoti šiuose šviesos bangų ilgių srityse: C1 – 370 nm ($E_{g_opt} = 3.35 \text{ eV}$), C2 – 515 nm ($E_{g_opt} = 2.4 \text{ eV}$) ir C3 – 495 nm ($E_{g_opt} = 2.5 \text{ eV}$).

4 lentelė. Tirtų medžiagų molekulinės struktūros, jų garavimo temperatūros ir greičiai bei QY.

| Nr. | Chem. struktūra | Molinė masė, g/mol | $t_{garavimo}, ^\circ\text{C}$ | $v_{garavimo}, \text{nm/min}$ | QY, % |
|-----|-----------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------|
| C1 | | 310 | 193 | 2 | 1,2 |
| C2 | | 317 | 215 | 0,5 | 1,5 |

| | | | | | |
|----|---|-----|-----|---|------|
| C3 |  | 341 | 215 | 1 | 11,3 |
|----|---|-----|-----|---|------|

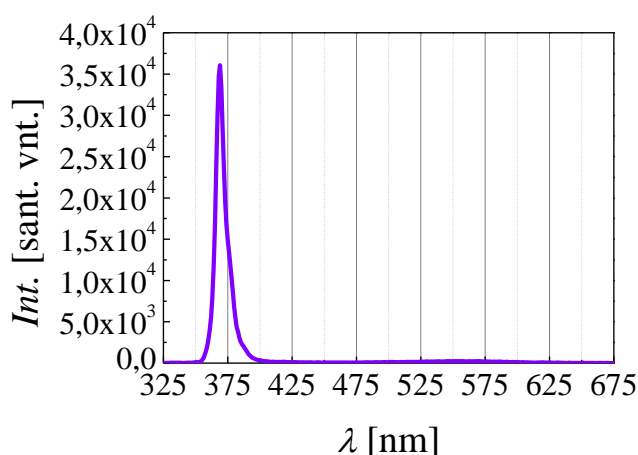
Formuota OLED sandara parodyta 28 pav. Papildomi sluoksniai TPD ir Alq₃ garinti 193°C temperatūroje. Iš energijų diagramos, matyti, kad barjeras elektronams iš Alq₃ sluoksnio į emisinį C1 sluoksnį atitinka 0,85 eV. Barjero elektronams iš Alq₃ į C2 ir C3 sluoksnius nėra, tačiau sudaromas barjeras elektronams iš emisinių sluoksnių į TPD sluoksnį. Tai turėtų lemti rekombinaciją emisiniame sluoksnyje. Skylėms barjeras iš TPD sluoksnio į emisinius sluoksnius atitinka 0,33 eV medžiagai C1 ir 0,63 eV medžiagoms C2 ir C3. Skylėms įveikus šį barjerą, toliau barjerų nebėra, todėl, jeigu norime iširti *EL* emisiniuose sluoksniuose, formuojant sandaras reikėtų įterpti skylės blokuojantį sluoksnį.



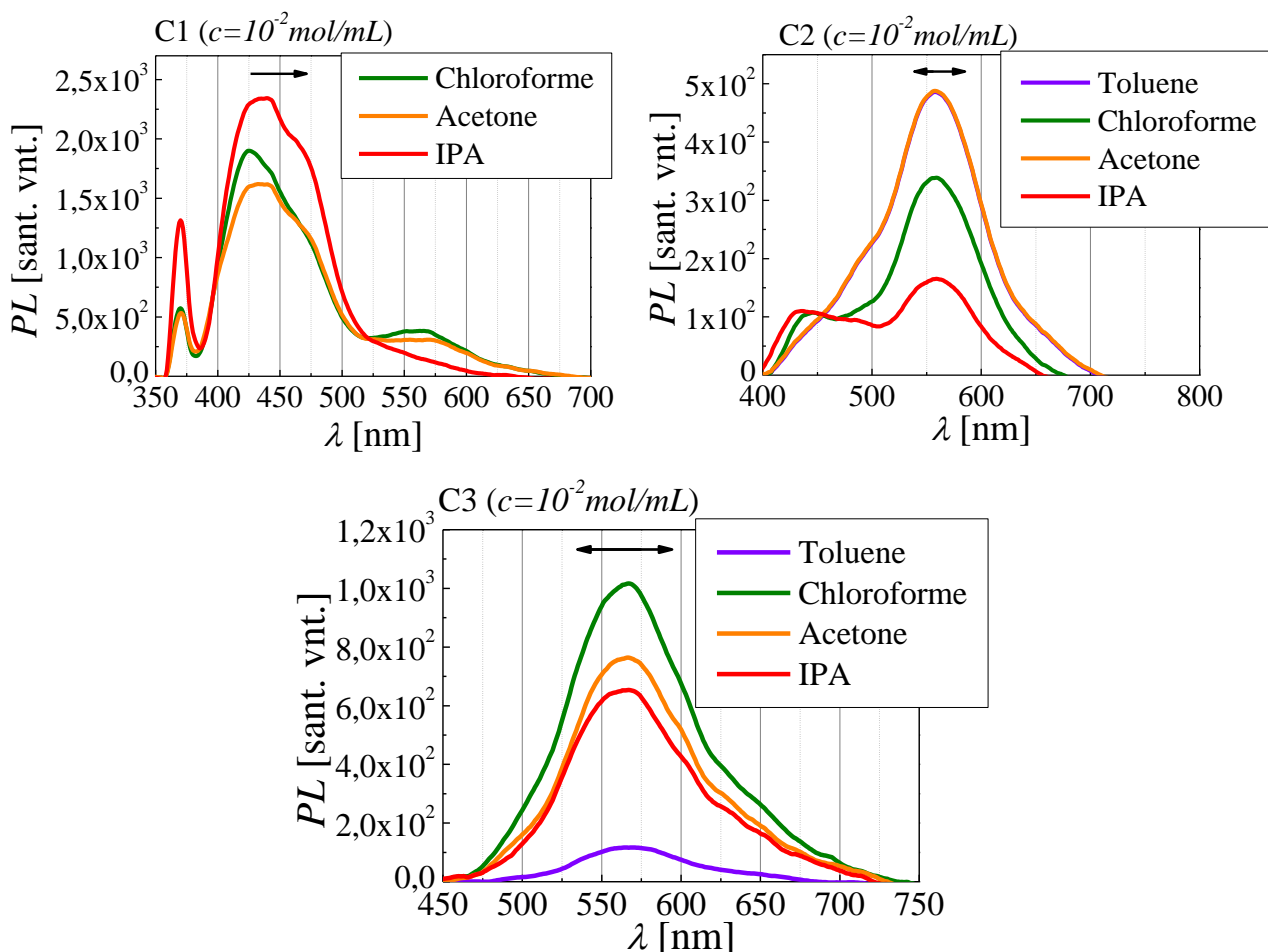
28 pav. Gamintų OLED su emisinių sluoksnių medžiagomis C1, C2 ir C3 energinė diagrama.

Pradžioje išmatuotos medžiagų fotoluminescencijų priklausomybės nuo tirpiklio poliškumo normuotos į 1 (30 pav), nenormuoti spektrai pateikti priede 41 pav. Medžiagų tirpaluose *PL* palyginimui naudoti skirtingo poliškumo tirpikliai: toluenas (0.099), chloroformas (0.259), acetonas (0.355) ir IPA (0.546). Žadinančios šviesos spektras parodytas 29 pav. Medžiagos C1 tirpaluose matomos smailės ties 425 nm ir 475 nm. Šios medžiagos *PL* spektruose skirtingo poliškumo tirpikliuose pasireiškia batochrominis poslinkis. Medžiagos C2 tirpaluose chloroformo ir IPA tirpikliuose matoma smailė ne tik ties 555 nm, bet ir ties 425 nm. Smailės 425 nm galimai atitinka fenantrolino liuminescenciją, tuo tarpu smailės ties 475 nm C1 medžiagoje atitinka viršutinę benzeno žiedo jungtį be pakaito, o medžiagoje C2 liuminescencija ties 555 nm atitinka benzeno žiedo su boru jungtį. Nei batochrominis, nei solvatochrominis poslinkis didėjant tirpiklio poliškumui nepasireiškia,

tačiau didėjant poliškumui didėja liuminescencija ties 430 nm. Medžiagos C3 spektro smailė yra ties 560 nm, poslinkio nėra.



29 pav. UV šaltinio žadinimo spektras.

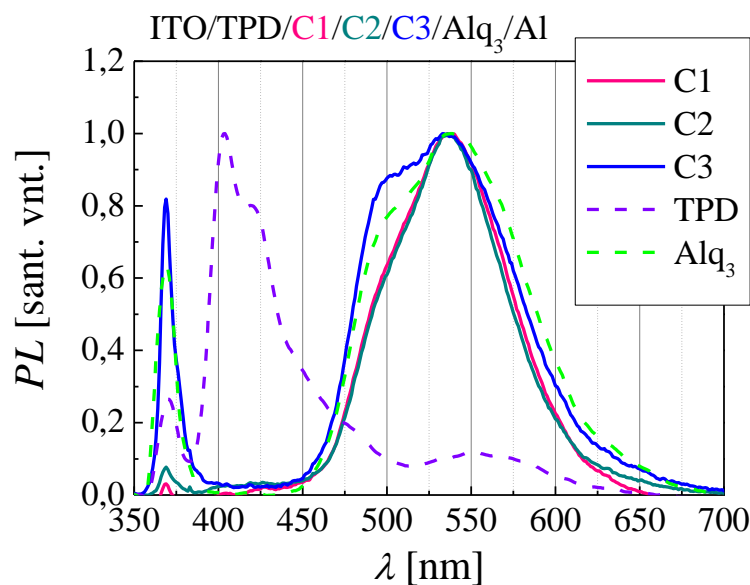


30 pav. Fotoluminescencijų spektrų priklausomybė nuo tirpiklio poliškumo.

Ruošiant sluoksnius terminio garinimo vakuume būdu matuota sluoksnių PL – ji neregistruota. Galimai susiformavus sluoksniui krūvis molekulėje nėra atskiriamas, tuo tarpu patalpinus medžiagą į tirpiklį molekulėje krūvis atskiriamas ir dėl to gali susidaryti eksitonai, kuris anihiliuodamas išspinduliuoja fotoną. Vėliau formuoti OLED prietaisai, kur TPD sluoksnio storis

atitiko 34 nm, Alq₃ sluoksnio storis buvo 90 nm, o emisinių sluoksnių 47 nm C1 medžiagai, 37 nm C2 medžiagai ir 22 nm C3 medžiagai.

Prietaisų *EL* nestebėta, taip pat nepastebėta jokio bandinio atsako į prijungtą įtampą. 31 pav. parodyti OLED *PL*, normuotų į vienetą, spektrai, kartu su TPD ir Alq₃ sluoksniais.



31 pav. OLED su C1, C2 ir C3 emisiniais sluoksniais *PL* spektrų palyginimas. Violetine brūkšnine linija pažymėtas TPD *PL* spektras, žalia – Alq₃ spektras.

31 pav. matomos sandarų ITO/TPD/ES/Alq₃/Al *PL* smailės ties 500 nm ir 540 nm, šios smailės atitinka Alq₃ liuminescenciją. ITO/TPD/C3/Alq₃/Al *PL* matomas smailės sumažėjimas ties 540 nm ir padidėjimas ties 500 nm. Šioje sandaroje sluoksnių C3 sugerties spektras ir Alq₃ *PL* spektrai nepersikloja, todėl nėra liuminescencijos sumažėjimo. Tuo tarpu medžiagų C1 ir C2 sugerties spektrai persikloja su Alq₃ liuminescencija ir galimai vyksta nespindulinė krūvininkų rekombinacija, dėl kurios liuminescencijos amplitudė ties 500 nm sumažėja.

Apibendrinant šio poskyrio rezultatus, galime teigti, kad:

- Iš 30 pav. matyti, kad medžiagos C1 (fenilimidazo(4,5-f)1,10-fenantrolino su CH₃ grupe) skirtingų poliškumų tirpaluose pasireiškia batochrominis poslinkis: chloroforme ir acetone skirtumas 8 nm, acetone ir IPA skirtumas 2 nm;
- Palyginus *PL* tirpaluose spektrus su optiniu draustiniu tarpu, matyti, kad tirpale optinio tarpo energija, dėl solvatacijos, sumažėja 0,45 eV (C1), 0,2 eV (C2) ir 0,3 eV (C3);
- Palyginus OLED prietaisų ITO/TPD/C1/C2/C3/Alq₃/Al *PL* spektrus, matomos Alq₃ sluoksnio liuminescencijos smailės ties 500 nm bei 540 nm, kurios sandarose su C1 ir C2 medžiaga sutampa. Iš to galime manyti, kad 500 nm smailės mažėjimą lemia C1 ir C2 medžiagų sugerties spektrų sanklota su Alq₃ *PL* spektru;

- Atsižvelgus į faktą, kad garintų medžiagų sluoksnių *PL* neužfiksuota, o *EL* ITO/TPD/C1/C2/C3/Alq₃/Al dariniuose nestebėta, galime teigti, jog krūvis C molekulėse yra atskiriamas.


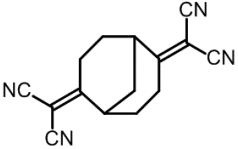
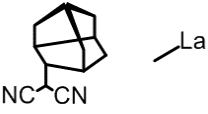
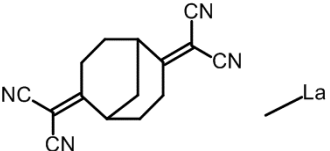
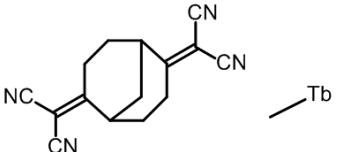
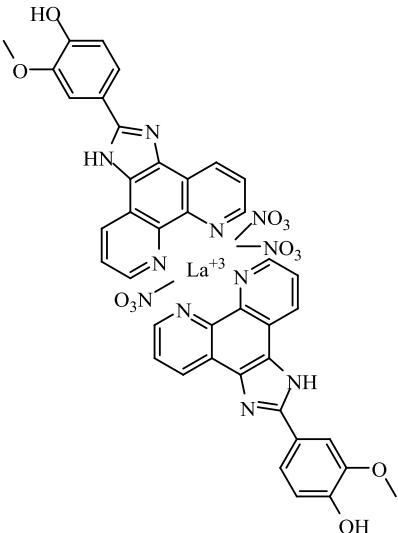
5.4. Medžiagos su lantanoidais

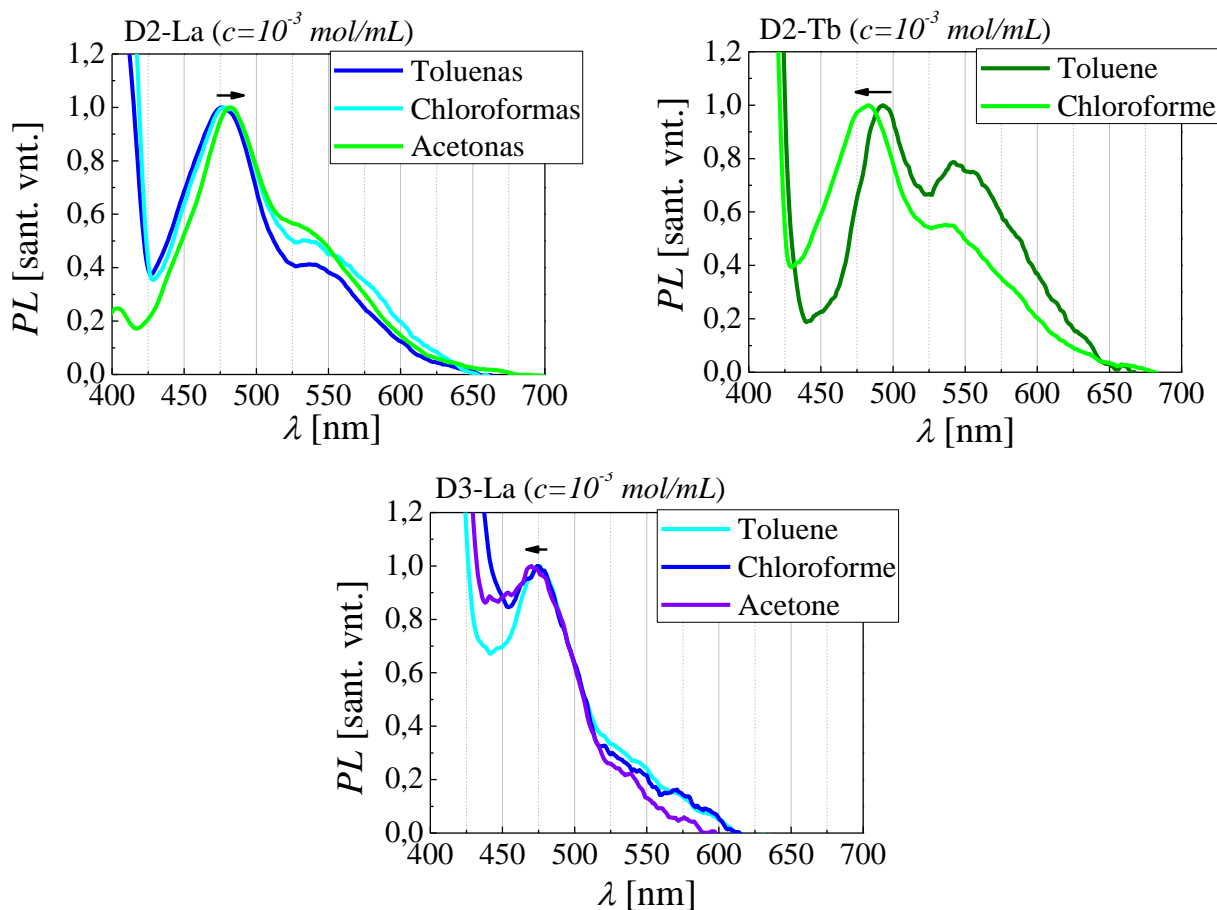
Lantanoidai – retieji žemės elementai. Šių elementų yra 15 pradedant lantanu (eilės numeris lentelėje – 57) ir baigiant luteciu (eilės numeris lentelėje – 71) [35]. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Organinės chemijos katedroje susintetintos medžiagos su lantanu (*trump.* La) ir terbiu (*trump.* Tb).

Tirtos šešios medžiagos, kurių trys naudojamos kaip bazė prie kurios jungiami lantanoidai (5 lentelė). Medžiagoms naudotos bazės atitinka: D1, D2 ir D3. Bazė D1 su lantanu pažymėta D1-La, bazė D2 su lantanu pažymėta D2-B ir t.t

Pradžioje tirtos medžiagų tirpaluose fotoluminescencijos. Ruošiant tirpalus naudoti trys skirtingi tirpikliai: toluenas, acetonas ir chloroformas. Medžiagos pasižymėjo prastu tirpumu. Kaitinant 50°C temperatūroje ir veikiant ultragarsu 40 min. medžiagos ištirpo ne visuose tirpikliuose. Paruoštų tirpalų koncentracijos yra 10⁻³ mol/mL. Medžiagos D1 ir D2 pasižymėjo geru tirpumu – ištirpsta iš karto sumaišius su tirpikliu, tačiau šių medžiagų *PL* nestebėta. Medžiagos D1-La spektras nestebėtas, o medžiaga pilnai ištirpo tik acetone. Medžiagų tirpalų *PL* spektrai parodyti 32 pav. D2-La medžiagos spektruose matomas batochrominis poslinkis didėjant tirpiklio poliškumui. Tirpalo su toluenu spektre matomos smailės ties 477 nm ir 540 nm. Tirpaluose su D2-Tb medžiaga matomas solvatochrominis poslinkis. Medžiaga acetone pilnai neištirpo, todėl spektrai matuoti tik tolueno ir chloroformo tirpikliuose. Tirpale su toluenu matomos smailės ties 493 nm ir 540 nm. Tirpaluose su D2-La ir D2-Tb medžiagomis matoma smailė ties 540 nm galimai atitinka D2 pagrindo spektrą, tuo tarpu D2-La smailė ties 477 nm atitinka lantano grupę, o D2-Tb smailė ties 493 nm atitinka terbio grupę. Tirpaluose su medžiaga D3-La matomas nežymus solvatochrominis poslinkis. Spektrų toluene ir chloroforme smailės sutampa, todėl galime teigti, kad poslinkis pasireiškia didelio poliškumo tirpikliuose. Matoma smailė tirpale su toluenu ties 475 nm.

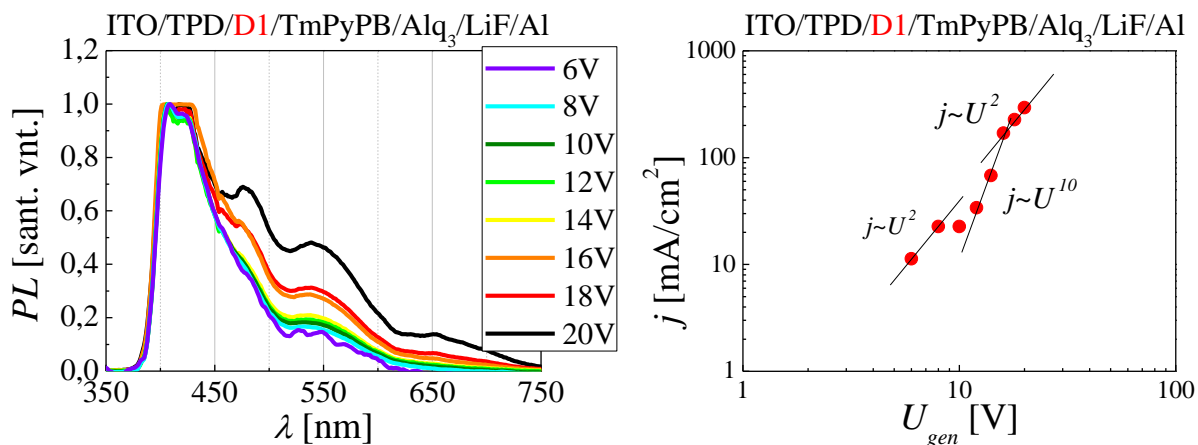
5 lentelė. Medžiagų su lantanoidais molekulinės struktūros.

| Nr | Molekulinė struktūra | Molinė masė, g/mol |
|-------|--|-----------------------|
| D1 |  | 186 |
| D2 |  | 248 |
| D1-La |  | 325 |
| D2-La |  | 387 |
| D2-Tb |  | 407 |
| D3-La |  | 1009 |



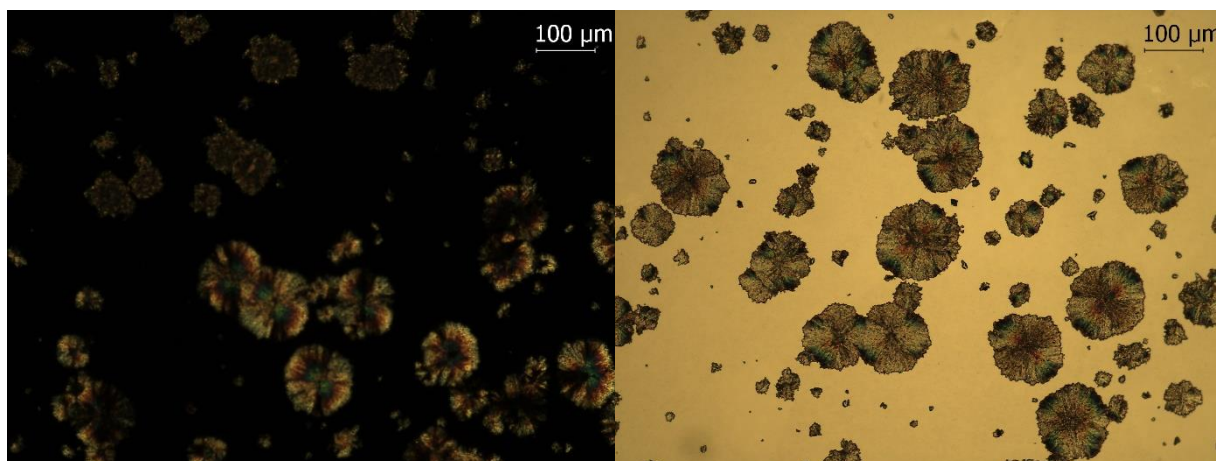
32 pav. Medžiagų D2-La, D2-Tb ir D3-La fotoluminescencijų spektrai.

Ruošiant sluoksnius terminio garinimo vakuume būdu pastebėta, kad medžiagos D1 ir D2 sublimuoja. Likusios medžiagos nesublimuoja ir esant tiglio temperatūrai aukštesniai nei 60°C ima anglėti. Todėl buvo paruošti OLED dariniai su medžiagomis D1 ir D2. 33 pav. parodyta OLED D1 (ITO/TPD/D1/TmPyPB/Alq3/LiF/Al) elektroluminescencijos priklausomybė nuo įtampos normuota į vienetą. Lyginant šios sandaros šviesos emisijos spektrą su OLED 0, matomas smailės ties 425 nm padidėjimas, bei smailės ties 470 nm sumažėjimas. Taip pat palyginus OLED D1 su OLED 0 intensyvumus pastebėtas dvigubai didesnis OLED D1 spektro intensyvumas. OLED D1 spektro intensyvumo priklausomybė nuo įtampos parodyta priedo 42 pav. Šviestuke OLED D1, prijungus įtampą atgaline kryptimi, įvyksta pramušimas ties 14 V. Palyginus OLED D1 VACH su OLED 0 charakteristika, matyti, kad krūvis injektuojamas didesniu laipsniu sandaroje du D1 medžiaga. Galimai medžiaga D1 gerina elektronų injekciją į TPD sluoksnį, todėl tiek intensyvumas, tiek krūvio injekcija OLED D1 yra didesni nei OLED 0.

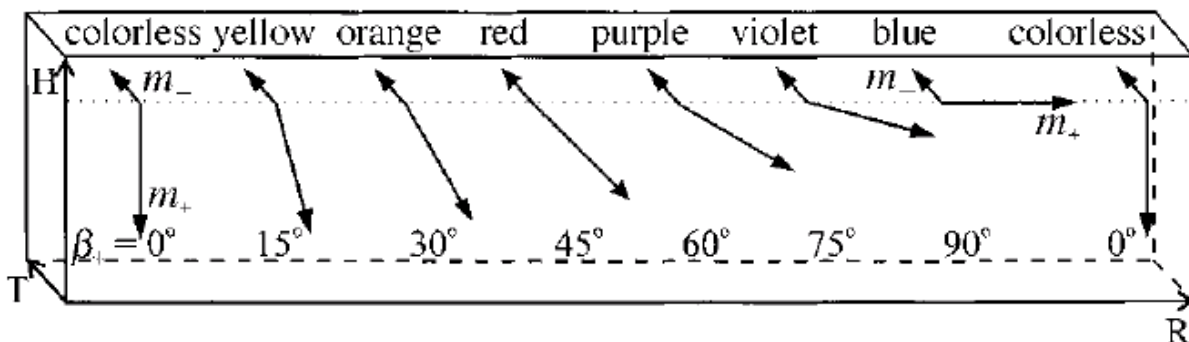


33 pav. OLED ITO/TPD/D1/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al elektroluminescencijos spektro priklausomybė nuo įtampos (kairėje) ir jo voltamperinė charakteristika (dešinėje).

Medžiaga D1 pasižymi kristalizacija (formuojasi sferulitai) formuojant ant ITO, tačiau garinant sluoksnį ant jau esamos organinės medžiagos (TPD) sluoksnio, formuojasi tolygus sluoksnis be kristalų. Medžiaga yra jautri aplinkos poveikiui: palikus atmosferoje, sferulitai išnyksta, tačiau įkapsuliuotame sluoksnyje taip nenutinka. Pavienis sluoksnis buvo tirtas optiniu poliarizuotos šviesos mikroskopu (34 pav.). Iš kristalų formos galime manyti, kad būtent tokie kristalai susidaro dėl medžiagos formavimosi lygiagrečiai paviršiui kraštuose ir statmenai paviršiui centrinėje kristalo dalyje [36], toks formavimasis pavaizduotas 35 pav.



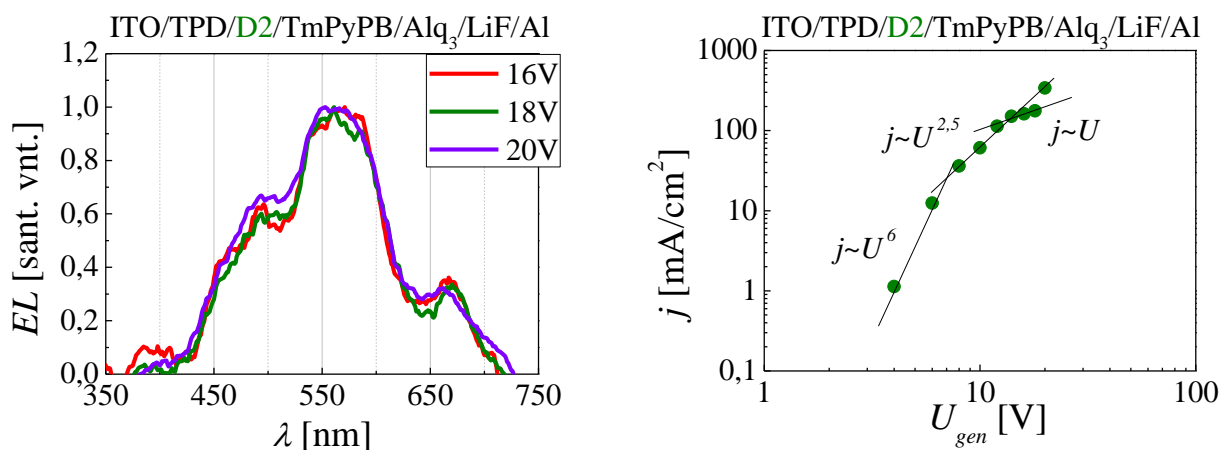
34 pav. D1 medžiagos sluoksnio mikroskopo nuotraukos: sukryžminius poliarizatorius (kairėje) ir be poliarizatoriaus (dešinėje).



35 pav. Molekulių orientacijos kristale ryšys su spalva [37].

Statmenai besiformuojančios molekulės auga greičiau, nei molekulės besiformuojančios lygiagrečiai paviršiui. Didėjant molekulės kampui nuo statmens kristalito atsiranda spalva. Jei nuokrypis yra 15° spalva yra geltona, o kampui didėjant spalva artėja į mėlynų bangų pusę.

Tirtas OLED D2 (ITO/TPD/D2/TmPyPB/Alq₃/LiF/Al) su D2 medžiaga. Šio šviestuko *EL* spektras ir *j-U* charakteristika parodytos 36 pav. Elektroluminescencijos spektruose matomos smailės ties 400 nm (TPD), 480 nm, 560 nm ir 650 nm. Smailė ties 480 nm atitinka OLED 0 spektrą, kuris galimai pasislinkęs į raudonų bangų pusę dėl juostų išsikreipimo, tuo tarpu smailė ties 560 nm galimai atitinka Alq₃ ir medžiagos D2 spektrą (atsiranda sanklota, dėl to nematome atskirų smailių). OLED D2 spektro intensyvumo priklausomybė nuo įtampos parodyta priede 43 pav. Šviestuke OLED D2, prijungus įtampą atgaline kryptimi, įvyksta pramušimas ties -15 V. Elektroluminescencija išmatuota įtampų ruože, kur $j \sim U$.



36 pav. OLED D2 elektroluminescencijos spektro priklausomybė nuo įtampos (kairėje) ir *j-U* charakteristika (dešinėje).

Iš šių rezultatų matyti, kad:

- Tirpalų *PL* spektruose pasireiškia medžiagos D2-La batochrominis poslinkis bei solvatochrominis poslinkis medžiagose D2-Tb ir D3-La, kurį lemia medžiagų dipolių persiorientavimas;
- D2-La ir D2-Tb medžiagų tirpalų *PL* spektruose išryškėja D2 pagrindo liuminescencija ties 540 nm, o La ir Tb liuminescuoja ties 477 nm ir 493 nm atitinkamai;
- OLED D1 prietaise emisinė medžiaga D1 gerina elektronų pernašą į TPD sluoksnį, tai matyti palyginus OLED 0 ir OLED D1 spektrų intensyvumus, kur intensyvumas OLED D1 yra dvigubai didesnis nei OLED 0;
- Medžiagos D1-La, D2-La, D2-Tb ir D3-La garinimo metu skyla, galimai dėl prijungtų lantano ir terbio grupių.

6. Išvados

Ištirus šiame darbe aprašomas medžiagas galime daryti tokias išvadas:

1. Šviesos sandarų chinolino pagrindu su prijungta fenilo grupe elektroluminescencijos spektras sutampa OLED A2 ir OLED A3, todėl spektro sutapimą lemia fenilo (Ph) grupė.
2. B grupės medžiagų benzeno žiedų išsidėstymas grandinėje molekulėje lemia krūvininkų rekombinacijos emisiniame sluoksnyje mažėjimą, dėl to TPD emituotos šviesos įtaka darinio spektrui sustiprėja.
3. Didėjant tirpiklio poliškumui B, C ir D grupės medžiagų tirpaluose pasireiškia batochrominis ar solvatochrominis poslinkis, nes, dėl medžiagų dipolių momentų sąveikos su tirpiklio dipoliniu momentu pokyčių, šuolio iš sužadintos į pagrindinę būseną, energija pakinta.
4. OLED sandarose su C grupės medžiagų sluoksniais *EL* nestebėta, nes srovė, dėl didelės sandaros varžos, lygi nuliui. *PL* OLED sandarose su C grupės medžiagų sluoksniais nestebėta, dėl to, kad C medžiagų sluoksniuose vyksta nespindulinė rekombinacija.
5. Palyginus OLED 0 ir OLED D1 *EL* spektrus, matyti, kad OLED D1 intensyvumas dvigubai didesnis už OLED 0, nes prietaise OLED D1 emisinė medžiaga D1 gerina elektronų pernašą į TPD sluoksnį.

7. Literatūros sąrašas

- [1] Joseph Shinar, *Organic Light-Emitting Devices*. New York: Springer, 2002.
- [2] K. Müllen and U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [3] A. B. Chwang *et al.*, “Thin film encapsulated flexible organic electroluminescent displays,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 3, pp. 413–415, Jul. 2003.
- [4] B. Geffroy, P. le Roy, and C. Prat, “Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies,” *Polym. Int.*, vol. 55, no. 6, pp. 572–582, Jun. 2006.
- [5] V. K. Khanna, *Fundamentals of solid-state lighting: LEDs, OLEDs, and their applications in illumination and displays*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014.
- [6] Gintautas Tamulaitis, *Elektronikos ir fotonikos rinka*. Vilnius: BMK, 2008.
- [7] Saulius Juršėnas, *Organiniai puslaidininkiai*. Vilniaus universitetas, 2008.
- [8] W. Brütting, C. Adachi, and R. J. D. Holmes, Eds., *Physics of organic semiconductors*, 2nd completely new rev. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.
- [9] M. Nagai, “Dark Spot Formation and Growth in Color-Filter-Based OLED Devices,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 3, p. J116, 2007.
- [10] S. Kumar *et al.*, “Mutagenicity and tumorigenicity of dihydrodiols, diol epoxides, and other derivatives of benzo (f) quinoline and benzo (h) quinoline,” *Cancer Res.*, vol. 49, no. 1, pp. 20–24, 1989.
- [11] H. R. P. Naik *et al.*, “Synthesis of novel benzo[h]quinolines: Wound healing, antibacterial, DNA binding and in vitro antioxidant activity,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 44, no. 3, pp. 981–989, Mar. 2009.
- [12] M. A. Kerry, G. W. Boyd, S. P. Mackay, O. Meth-Cohn, and L. Platt, “The synthesis of benzo[h]quinolines as topoisomerase inhibitors,” *J. Chem. Soc. [Perkin 1]*, no. 16, pp. 2315–2321, 1999.
- [13] <http://www.chemspider.com> . .
- [14] S. Višniakova *et al.*, “Luminescent benzo- and naphthoquinolines: Synthesis and investigation of photophysical properties,” *J. Lumin.*, vol. 167, pp. 261–267, Nov. 2015.
- [15] S.-H. Fan, A.-G. Zhang, C.-C. Ju, L.-H. Gao, and K.-Z. Wang, “A Triphenylamine-Grafted Imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline Ruthenium(II) Complex: Acid–Base and Photoelectric Properties,” *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 8, pp. 3752–3763, Apr. 2010.
- [16] P. Lenaerts *et al.*, “Thin Films of Highly Luminescent Lanthanide Complexes Covalently Linked to an Organic–Inorganic Hybrid Material via 2-Substituted Imidazo[4,5-*f*]-1,10-phenanthroline Groups,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 20, pp. 5194–5201, Oct. 2005.

- [17] D. T. de Lill, A. de Bettencourt-Dias, and C. L. Cahill, "Exploring Lanthanide Luminescence in Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Guest-Sensitized Luminescence of a Mixed Europium/Terbium-Adipate Framework and a Terbium-Adipate Framework," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 10, pp. 3960–3965, May 2007.
- [18] J. W. Lichtman and J.-A. Conchello, "Fluorescence microscopy," *Nat. Methods*, vol. 2, no. 12, pp. 910–919, Dec. 2005.
- [19] Y.-L. Chang, *Efficient organic light-emitting diodes (OLEDs)*. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd, 2015.
- [20] D. J. Gaspar and E. Polikarpov, Eds., *OLED fundamentals: materials, devices, and processing of organic light-emitting diodes*. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
- [21] Saulius Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai*. Vilnius: Progetus, 2008.
- [22] C. Reichardt and T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry: REICHARDT:SOLV.EFF. 4ED O-BK*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [23] E. Lee, "Simulation of the thin-film thickness distribution for an OLED thermal evaporation process," *Vacuum*, vol. 83, no. 5, pp. 848–852, Jan. 2009.
- [24] T. Tsujimura, *OLED displays: fundamentals and applications*, 1. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2012.
- [25] C. Ronda, Ed., *Luminescence*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [26] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, and J. Kočka, "Extraction current transients: new method of study of charge transport in microcrystalline silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 21, p. 4946, 2000.
- [27] Gintautas Tamulaitis and Gytis Juška, *Energiją taupančios puslaidininkinės technologijos*. Vilnius: Progetus, 2008.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] S.-J. Su, T. Chiba, T. Takeda, and J. Kido, "Pyridine-Containing Triphenylbenzene Derivatives with High Electron Mobility for Highly Efficient Phosphorescent OLEDs," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 11, pp. 2125–2130, Jun. 2008.
- [31] A. Moliton, *Optoelectronics of molecules and polymers*. New York: Springer, 2006.

- [32] P. K. Nayak, M. P. Patankar, K. L. Narasimhan, and N. Periasamy, "Excited state complex and electroluminescence in TPD-based single layer device," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 7, pp. 1174–1178, Jul. 2010.
- [33] J. E. Northrup and M. L. Chabinye, "Gap states in organic semiconductors: Hydrogen- and oxygen-induced states in pentacene," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 4, Jul. 2003.
- [34] K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, and M. R. Bryce, "Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs)," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 572–582, Feb. 2010.
- [35] M. Halka and B. Nordstrom, *Lanthanides and actinides*. New York: Facts on File, 2011.
- [36] L. Dähne, E. Biller, and H. Baumgärtel, "Polariton-Induced Color Tuning of Thin Dye Layers," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, no. 5, pp. 646–649, Mar. 1998.
- [37] L. Dähne, "Polaritons in highly ordered cyanine dye films," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 8–9, pp. 395–399, Dec. 1999.

Padėka

Mokslas – visuomenės darnos ir gyvavimo pagrindas. Už viso modernaus visuomenės gyvenimo slepiasi kuklūs mokslininkai, kuriems galbūt ne taip dažnai pasakoma ačiū. Todėl norėčiau padėkoti visiems.

Visų pirma, norėčiau padėkoti savo darbo vadovui, profesoriui Kęstučiui Arlauskui už palaikymą ir pagalbą šių studijų laikotarpiu. Dėkinga už tai, kad visuomet atrasdavo laiko padėti, pakonsultuoti ar tiesiog pasikalbėti. Taip pat itin dėkinga esu daktarei Bronei Lenkevičiūtei – Vasiliauskienei už pastabas. Dėkoju Giedriui Juškai už kantrybę ir pagalbą gaminant OLED prietaisus. Noriu padėkoti Egidijui Kamarauskui, Pauliui Imbrasui ir Dovydui Banevičiui už suteiktą pagalbą matuojant bandinius. Na ir žinoma noriu padėkoti visam Kietojo kūno elektronikos katedros kolektyvui už gerą nuotaiką kiekvieną dieną.

Summary

MANUFACTURING OF BLUE ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICES WITH QUINOLINE DERIVATIVES AND THEIR PHOTOELECTRIC PROPERTIES

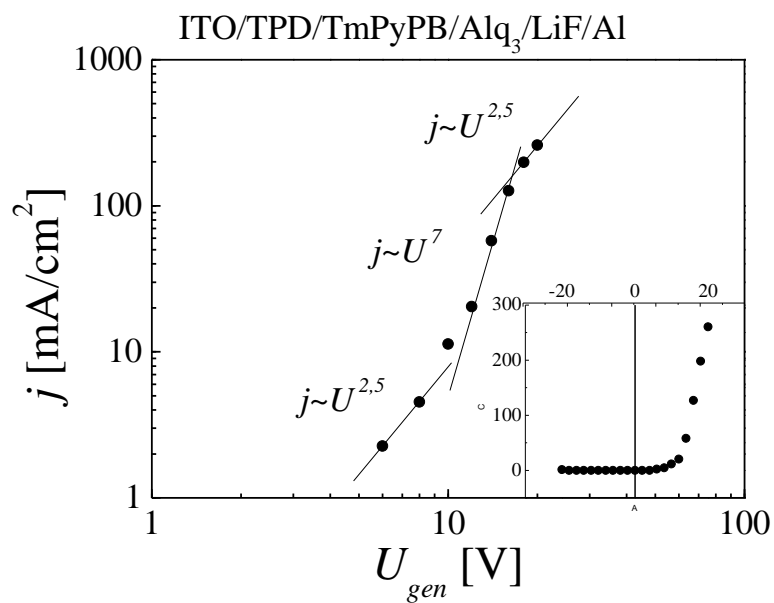
Ernesta Bužavaitė

The aim was to explore electric, photoelectric and optical properties of blue organic light emitting devices (*acr.* OLED) that was made using quinoline derivatives.

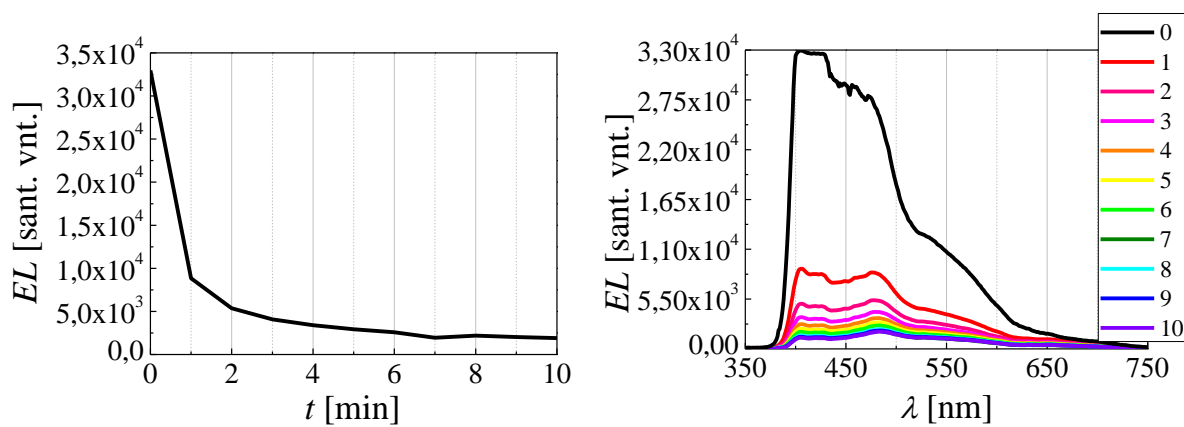
In this research OLED's have been deposited using thermal evaporation technology. A structure of layers have been formed on a glass with indium tin oxide anode: hole transport layer (TPD), emission layer, hole blocking layer (TmPyPB), electron transport layer (Alq₃) and a cathode (LiF/Al). The thickness of sample was measured using CELIV method. The thickness of deposited OLED structures varied in 110 nm - 195 nm range. To determine if the spectrum of a measured OLED corresponds to emission of the emissive layer a reference OLED 0 was made. Also, the absorbance and ionizing potential were measured to determine HOMO and LUMO energy levels. This helped to determine, which layer is responsible for the emissive recombination of charge carriers. We studied three groups of materials: quinolone derivatives with chlorine substituents, phenylimidazo phenantrolinone and ligands with lanthanoids. In this research the main focus was on the quinoline derivatives.

We noticed, that luminescence at 460 nm in OLED A2 and OLED A3, was due to the attached phenyl (Ph) group. TPD emission in devices with B group materials dominated due to benzene ring position in emissive B group materials, because there was a lack of exciton annihilation in emissive layer. In solutions using solvents of different dipole moment a bathochromic and solvatochromic shift of B, C and D group materials was observed due to dipole – dipole interaction. It was obtained that there was no *EL* and *PL* in OLEDs with C group material layers. The luminescence intensity of OLED D1 was twice as higher as of OLED 0. This might be because emissive layer D1 in OLED D1 enhances electron transfer into TPD layer.

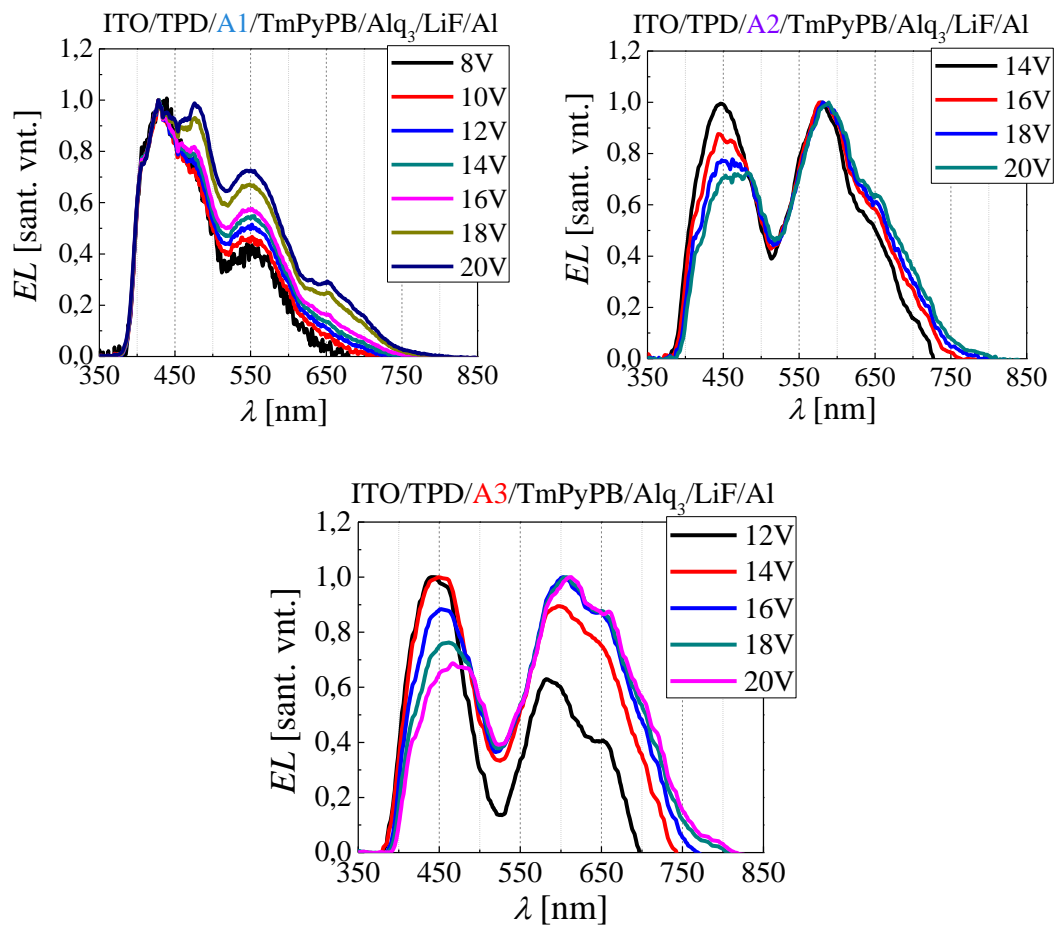
Priedas



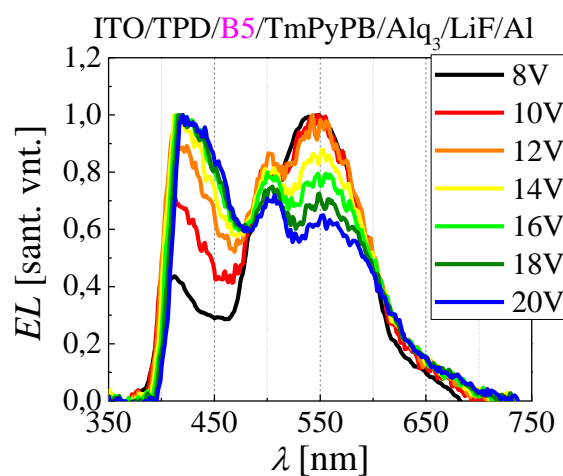
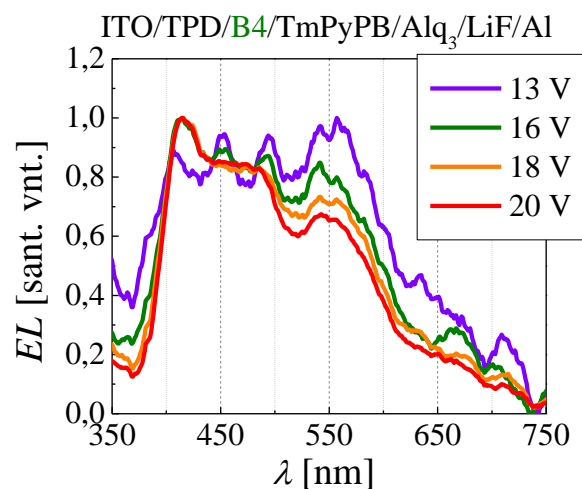
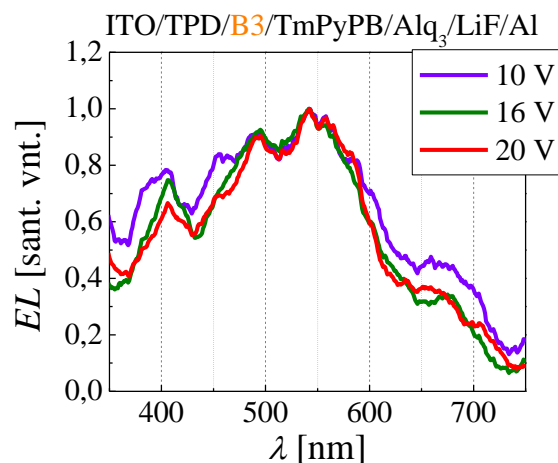
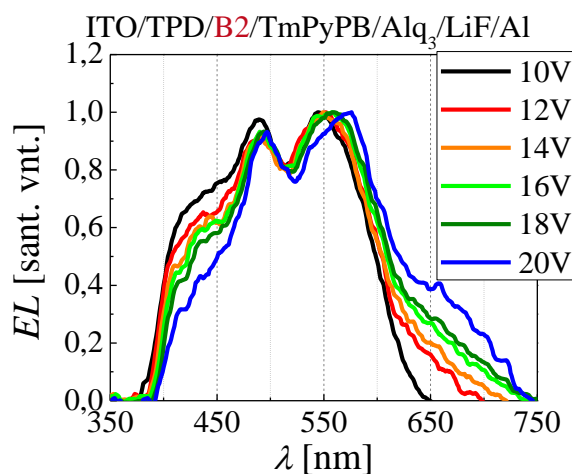
37 pav. Šviesą emituojančio darinio OLED 0 voltamperinė charakteristika.



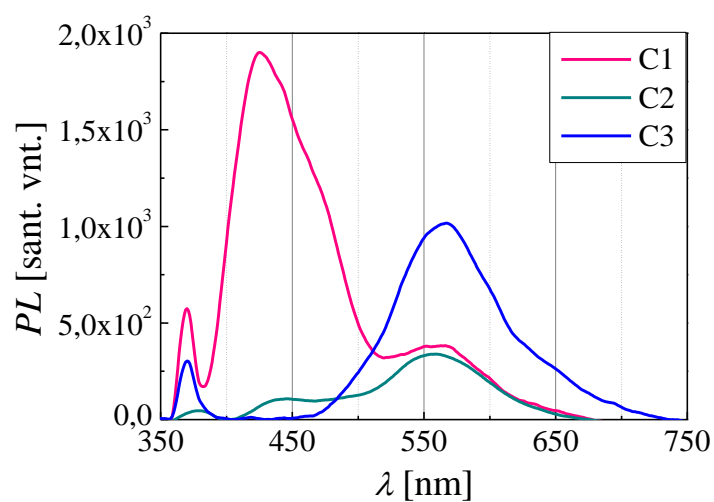
38 pav. OLED 0 EL intensyvumo relaksacija. Įtampa 16 V.



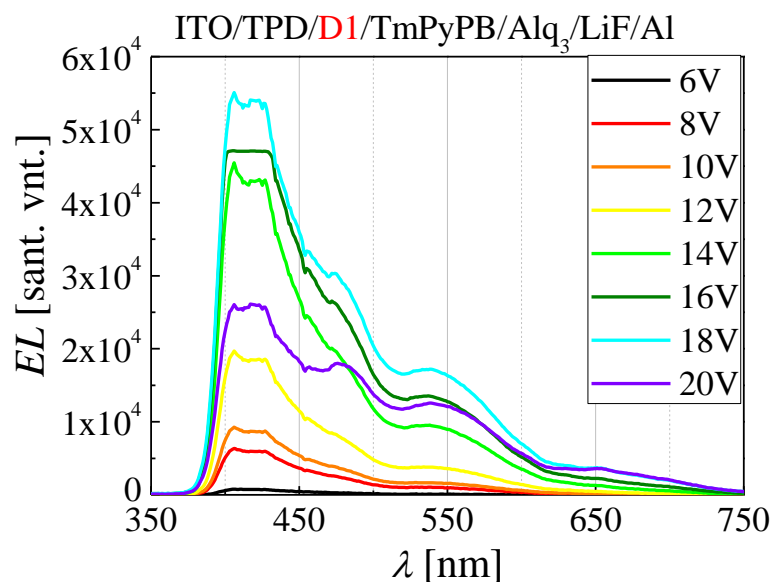
39 pav. Šviesos sandarų OLED A1 ($d = 110$ nm), OLED A2 ($d = 186$ nm) ir OLED A3 ($d = 195$ nm), EL spektrų priklausomybė nuo įtampos.



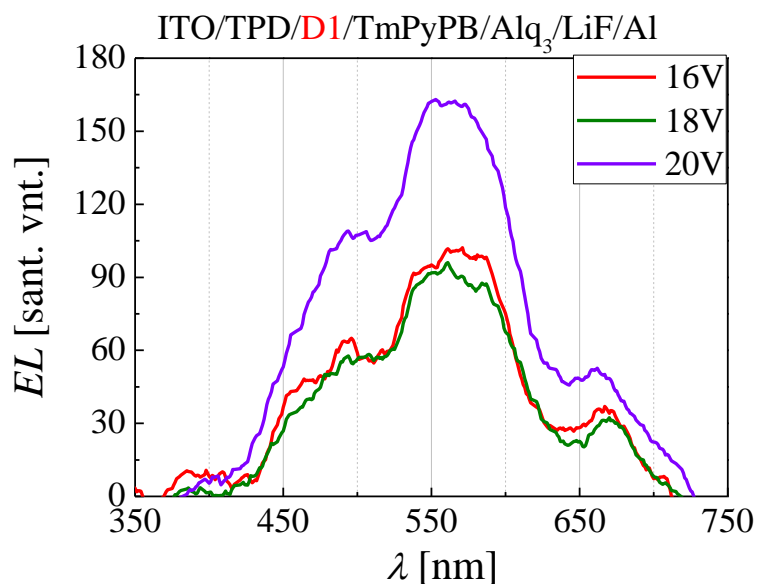
40 pav. Šviesos sandarų OLED B2 ($d = 145$ nm), OLED B3 ($d = 135$ nm), OLED B4 ($d = 170$ nm) ir OLED B5 ($d = 152$ nm) *EL* spektrų priklausomybė nuo įtampos.



41 pav. Medžiagų C1, C2 ir C3 tirpalų chloroforme *PL* spektrų palyginimas.



42 pav. Šviečiančios sandaros su medžiagos D1 emisiniu sluoksniu EL spektro priklausomybė nuo įtampos.



43 pav. Šviečiančios sandaros su medžiagos D2 emisiniu sluoksniu EL spektro priklausomybė nuo įtampos.