

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Justina Anulytė

KARBAZOLO DARINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas
Moderniųjų technologijų fizika ir vadyba

Studentas:	Justina. Anulytė
Leista ginti	2018-05-25
Darbo vadovas:	prof. Kęstutis Arlauskas
Instituto direktorius:	prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2018

Turinys

ĮVADAS	3
1. TEORINIS ĮVADAS	4
1.2 Organiniai šviesos diodai	4
1.1.1. OLED veikimo principas	5
1.2. Krūvio pernaša organinėse medžiagose	6
1.3. Karbazolo dariniai	8
2. BANDINIŲ PARUOŠIMAS	11
2.1. Garinimas	12
2.2. Liejimas iš tirpalo (Drop-casting)	13
2.3. Pasiruošimas sluoksnio liejimui ant padėklo	14
2.4. Sluoksnių liejimas centrifuguojant (Spin-coating)	15
3. Tyrimo metodai	16
3.1. Elektriniai matavimai	16
3.1.1. Voltamperinių charakteristikų ir elektroliuminescencijos tyrimas	16
3.1.2. CELIV metodas	17
3.1.3. AFM metodas	18
3.2. Liuminescencijos, sugerties ir jonizacinio potencialo matavimai	19
4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	21
REZULTATAI IR IŠVADOS	39
SANTRAUKA	40
SUMMARY	41
LITERATŪRA	42

IVADAS [1]

XX a. viduryje išradus tranzistorius Si ir Ge kristalai buvo įdiegti elektronikos prietaisų gamyboje. Taigi iki XX a. pabaigos puslaidininkių mikroelektronika tapo naujų ryšių ir skaitmeninių technologijų pagrindu. XXI a. pradžioje pokyčiai ir prietaisų revoliucija elektronikoje, buvo susijusi su nauja medžiagų klase – organiniais puslaidininkiais. Nors iš tiesų organiniai puslaidininkiai žinomi net nuo XX a. pradžios, tačiau tuo metu tyrinėjami organiniai puslaidininkiai nerodė savybių reikalingų praktiniams taikymams. Vienas reikšmingiausių atradimų lėmęs vėlesnių dešimtmečių organinės elektronikos raidą - XX a. pabaigoje paskelbti darbai apie efektyvių elektroluminescencinių diodų (angl. organic light emitting diodes – OLED) sukūrimą, naudojant užgarintų mažų molekulių sluoksnių heterosandūras ir konjuguotųjų polimerų heterosandūras. Tai buvo daugiasluoksnių organinių darinių technologijos plėtros pradžia [2].

Organinės medžiagos – nauja puslaidininkių karta. Pastarųjų metų laimėjimai organinių medžiagų sintezėje ir daugiasluoksnių organinių medžiagų inžinerijoje atvedė į naujos organinės molekulinės elektronikos atsiradimą. Tai įrodo sparčiai atsirandantys nauji molekuliniai puslaidininkių gaminiai: kopijuokliai ir lazeriniai spausdintuvai, organiniai šviestukai ir lankstūs organiniai vaizduokliai, organiniai plonasluoksniai tranzistoriai, plastikinės elektronikos schemas. Taigi neabejotina, kad greitai metu organiniai puslaidininkiai užims labai svarbią ateities elektronikos technologijos dalį [3].

Viena iš priežasčių, skatinanti plėsti šią technologiją, tai kad organiniai prietaisai gaminami pigios spausdinimo technologijos būdais. Organiniai dariniai yra viena lanksčiausių sistemų užtikrinanti formų įvairovę ir medžiagų prieinamumą mus supančioje aplinkoje. Organinės elektronikos technologijos gali tapti bazinėmis, susiejant puslaidininkių elektronikos ir biotechnologijų privalumus. Ateityje galime tikėtis plataus organinių puslaidininkių taikymo jutiklių gamyboje, medicinoje, maisto pramonėje ir kt. [2].

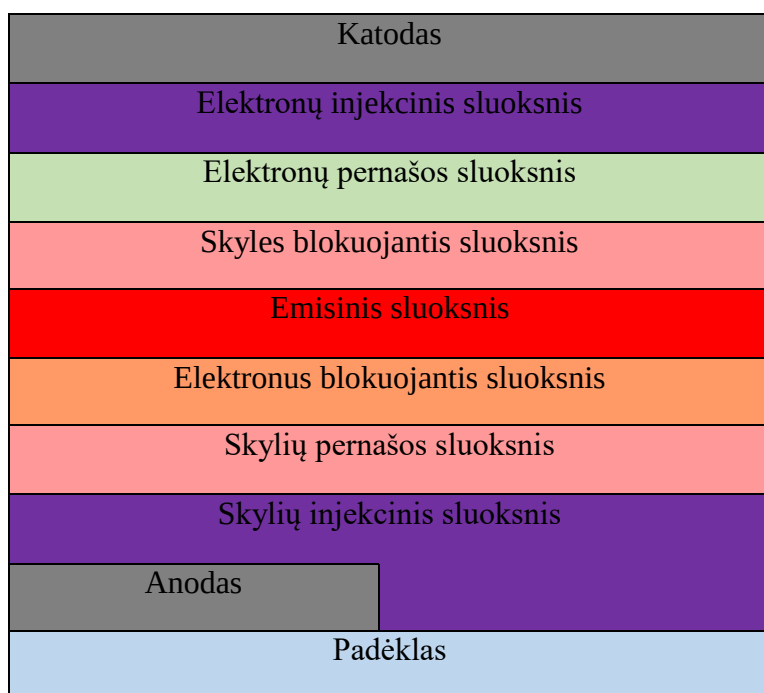
Darbo tikslas ištirti karbazolo junginių su įvairiomis šakomis tirpalų ir sluoksnių optines ir optoelektrines savybes.

1. TEORINIS ĮVADAS

1.2 Organiniai šviesos diodai [1]

Organinės medžiagos – molekuliniai anglies dariniai – sudaro apie 90 proc. visų žinomų cheminių medžiagų. Organiniai dariniai pasižymi begaline cheminių formų ir struktūrų įvairove. Organiniams dariniams būdinga silpna Van der Valso (*J.D. Van der Walls*) sąveika tarp molekulių. Organiniai sluoksniai gali būti amorfiniai, kristaliniai ar polikristaliniai. Gamtoje randami ir laboratorijose sintetinami organiniai dariniai yra įvairių formų ir struktūrų. Būtent atomų išsidėstymas organinėje molekulėje lemia tam tikras tos medžiagos savybes [3].

OLED, organinių šviestukų prietaisai yra sparčiausiai besiplėtojanti ir labiausiai pažengusi liuminescuojančios organinės elektronikos šaka. OLED susideda iš labai plonų sluoksnių sistemos, tarp dviejų elektrodų ant skaidraus stiklinio ar plastikinio padėklo. Vienas laidžių elektrodų yra skaidrus ir veikia kaip anodas, paprastai tam naudojamas ITO. Ant anodo formuojami 2-7 mažų organinių molekulių arba polimerų sluoksniai. Ši suformuota sistema turi užtikrinti žemus barjerus krūvininkų injekcijai iš anodo ir katodo, subalansuoti elektronų ir skylių sroves bei suformuoti efektyvios elektronų ir skylių rekombinacijos sritį puslaidininkio tūryje [2]. Sandara, reikalinga suformuotam šviestukui tinkamai veikti, parodyta 1 paveiksle.



1 pav. Organinio šviesos diodo principinė schema

Gaminant OLED sandarą reikia atkreipti dėmesį į kiekvieną sistemoje esantį sluoksnį:

1. Padėklas – dažniausiai naudojamas stiklas, dėl skaidrumo, lygaus paviršiaus. Padėklas turi būti atsparus temperatūrai, aplinkai ir cheminėms medžiagoms.

Ant padėklo garinamas anodas.

2. Anodas – dažniausiai daromas iš indžio alavo oksido (ITO), o lanksčiuose dioduose iš laidžių skaidrių organinių medžiagų. Savybės: skaidrus, didelio laidumo, didelis elektronų išlaisvinimo darbas, atsparus temperatūrai ir aplinkai.

Ant anodo formuojami 2-7 organiniai mažamolekuliniai arba polimeriniai sluoksniai. Ir galiausiai užgarinamas paskutinis OLED elementas - katodas.

3. Katodas – dažniausiai naudojami metalai, mūsų atveju aliuminio elektrodas. Savybės: didelis laidumas, atsparumas aplinkai ir temperatūrai, mažas elektronų išlaisvinimo darbas.

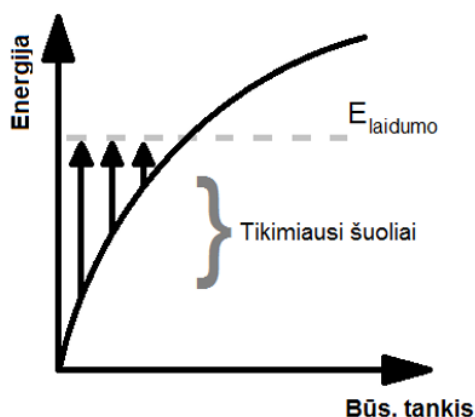
Anodą ir katodą dengiančios medžiagos turi išsiskirti gera skylių ir elektronų pernaša [3].

1.1.1. OLED veikimo principas [1]

Prijungus išorinę įtampą – teigiamą polių prie anodo, o neigiamą prie katodo, puslaidininkių juostos iškreivinamos (laidumo ir valentiniai lygmenys). Skylės yra injektuojamos iš skaidraus anodo į valentinius puslaidininkio lygmenis, o elektronai metalinio katodo (šiuo atveju minėto aliuminio elektrodo) į kito puslaidininkio laidumo lygmenis. Skylių ir elektronų injekcija vyksta per trikampį energijos barjerą. Elektronai ir skylės dreifuoja veikiami išorinio ir vidinio lauko atitinkama medžiaga, kol pasiekia heterosandūros sritį, kur lokalizuojami potencinėje duobėje, tai rekombinacijos sritis. Čia krūvininkai susiriša į eksitonų būsenas (*organinių puslaidininkių optinės savybės lemia neutralių elektroniniai sužadėjimai - eksitonai*). Eksitonai rekombinuoja išspinduliuodami šviesą [2].

1.2. Krūvio pernaša organinėse medžiagose [1]

Organiniuose puslaidininkiuose skirtingai nei įprastuose puslaidininkiuose, krūvininkų pernaša ir injekcija dažniausiai priklauso nuo krūvininkų šokavimo per lokalias būsenas. Todėl, kad organinių puslaidininkių krūvininkų juostos labai siauros ir delokalizotos būsenos. Krūvininkai lokalizuoti būsenų pabaigoje, nepaisant lokalizacijos laipsnio pabėga į laidumo energijos lygmenį E_{laid} (2pav.).



2 pav. Tikimiausio šuolio energija netvarkiose medžiagose [3].

Laidumo lygmuo yra vyraujantis ir dar kitaip vadinamas pernešimo energija. Šis dydis aprašo lygmenį, iš kurio krūvininko tikimybė pabėgti į gretimą būseną yra didžiausia. Visos kitos būsenos esančios žemiau E_{laid} , lygmens yra gaudyklų būsenos, o aukštesnės energijos būsenos – laidumo būsenos [3].

Organiniai puslaidininkiai yra mažo judrio medžiagos, juose ir krūvio pernaša, ir injekcija vyksta šuoliuojant per lokalias būsenas. Krūvininkų rekombinacijos priklauso nuo elektronų ir skylių (n ir p) tankio:

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

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

$$b_r = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} (\mu_n + \mu_p) \quad (2)$$

Čia e – elektrono krūvis, ε – dielektrinė medžiagos skvarba.

Prieš rekombinuodami krūvininkai susiriša į tarpinę eksitoninę būseną, iš kur toliau rekombinuoja. Injektuoti krūvininkai turi nekoreliuotus sukinius, todėl jie gali susiristi į singuletinius ir tripletinius eksitonus. Tripletiniai eksitonai ilgai gyvena, kadangi jų gyvavimo trukmė ilga jie gali būti gęsinami priemaisomis, defektais ir kt. Todėl OLED technologijose labai svarbu žinoti, kokia dalis krūvininkų susirįs į singuletinius eksitonus, nes net jei visi injektuoti krūvininkai susirįs į eksitonus, tai tik 40 procentų jų spinduliniu būdu rekombinuos per singuletines būsenas [3].

Organiniuose šviestukuose energija perduodama nespinduliniu būdu. Principinis energijos perdavimas yra esant donorinėms (D) ir akceptorinėms (A) molekulėms, šį principą nagrinėjo Fioosteris ir Deksteris.



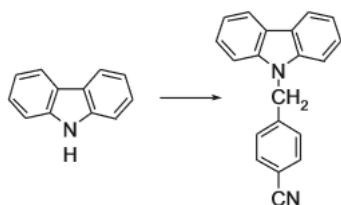
Eksitonas yra perduodamas į donorinę molekulę per priemaišinį sluoksnį. Fioosterio mechanizmas veikia didesniuose atstumuose (3 - 10 nm), negu Deksterio mechanizmas (0,6 – 2 nm). Fioosterio proceso metu pernašos mechanizmai užrašomi taip:



T_n ir T_m atitinkamai trukmė molekulei A vibracinėje būsenoje n ir atitinkamai sužadintai molekulei A^* vibracinėje būsenoje m. Indeksai prie molekulių A (1 ir 3) atitinka singuletines ir tripletines būsenas. Pagal šį mechanizmą, perkeltas eksitonas gali keisti savo sukinį taip, kad iš singuleto jis pereitų į tripletiną. Pagal Deksterio mechanizmą akceptorinių ir donorinių molekulių sukiniai yra išlaikyti, tai reiškia, jei molekulės buvo tripletinėje būsenoje, tai po reakcijos jos ir liks tripletinėje [4].

1.3. Karbazolo dariniai

Karbazolo dariniai gali būti taikomi vaistuose vėžiui gydyti [5]. Taip pat karbazolo dariniai naudojami vario ir trivalentės geležies detekcijai [6]. Šifo bazės su karbazolo fragmentu daug geriau fluorescuoja nei Šifo bazė be karbazolo darinį. 3 pav. (a) pavaizduota karbazolo molekulė, o 3 pav. (b) Šifo bazė su karbazolo fragmentu.

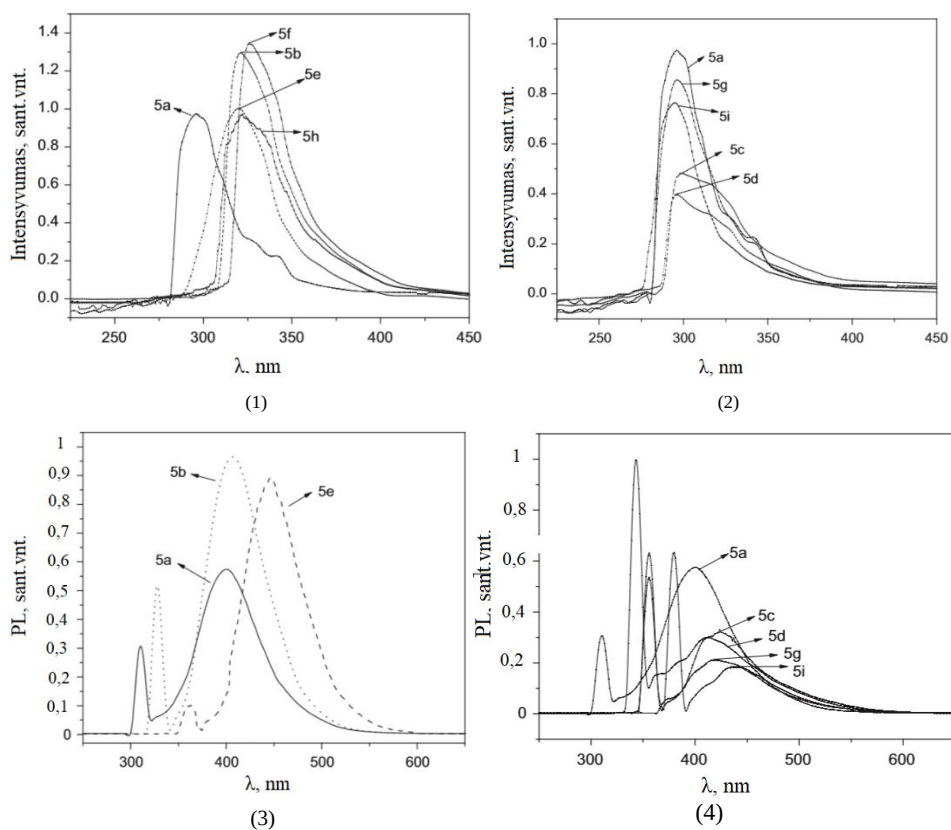


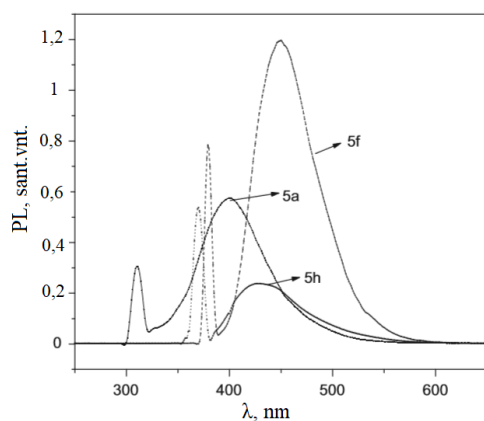
(a)

(b)

3 pav. Karbazolas (a) ir Šifo bazė su karbazolo fragmentu. (b) [7].

Tirtos fluorescencijos ir kvantinis efektyvumas. 3 pav. pavaizduotos sugerties ir fluorescencijos spektrai esant akceptorinei elektronų grupei, donorinei grupei ir Šifo bazėms. Dėl donorinių ir akceptorinių grupių atsiranda raudonasis poslinkis 3 – 5 grafikai (4 pav). Didžiausias fotoluminescencijos (PL) raudonasis poslinkis matomas 5f grupėje (30 nm), taip yra dėl molekulės standumo (molekulės standumą lemia vandenilinis ryšys tarp H atomo O-hidroksi grupėje ir azoto atomo $\text{C}=\text{N}$ grupėje) [7].

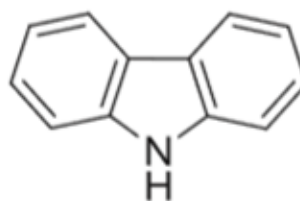
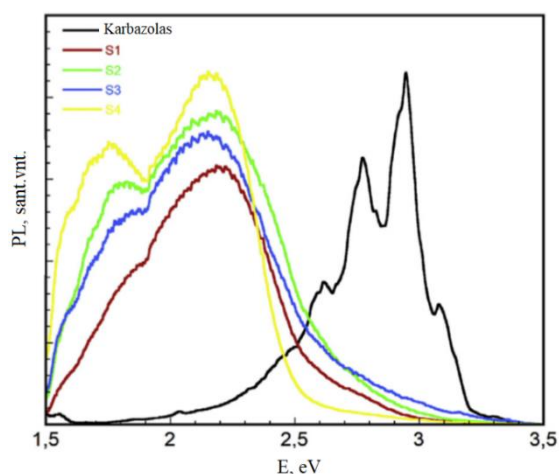




(5)

4 pav. Šifo bazių sugerties ir fotoluminescencijos spektrinės priklausomybės [7].

Karbazolo dariniai yra tinkami OLED, OPV ir OFET (1 lentelė) prietaisams dėl savo stabilumo ir fluorescencinių savybių. Indolokarbazolo dariniai pastaruosius kelis metus naudojami OTFT, DSSC ir OLED (1 lentelė) prietaisams [8]. Karbazolo dariniai pasižymi puikia fluorescencija, kai prie jų prijungiami Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ir Cu^{2+} jonai.



Karbazolas

5 pav. Karbazolo junginių ir karbazolo PL spektrai. Karbozolo struktūra dešinėje [9].

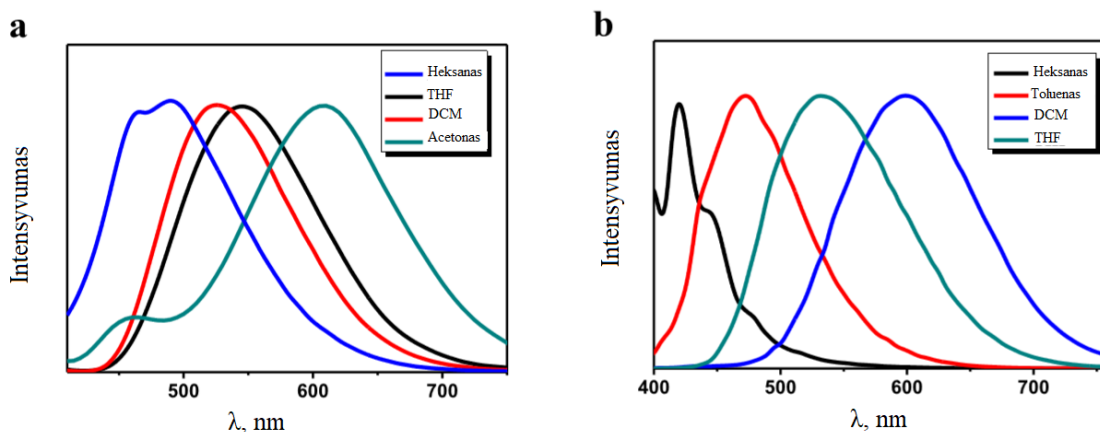
5 pav. pavaizduotas PL spektras S1-S4 medžiagų (karbazolo junginių), spektras lyginamas su karbazolo spektru [9].

1 lentelė. Trumpinių paaiškinimai.

Pavadinimas	Trumpinys	Lietuviškas vertimas
Light-emitting diodes [9]	OLEDs	Šviesos diodas
Organic photovoltaic devices [9]	OPVs	Saulės baterija
Organic field-effect transistors [9]	OFETs	Lauko tranzistorius
Organic thin-film transistors [8]	OTFT	Plonasluoksnis tranzistorius
Organic sensitizers suitable for dye-sensitized solar cells [8]	DSSC	Dažų sensibilizuota saulės baterija

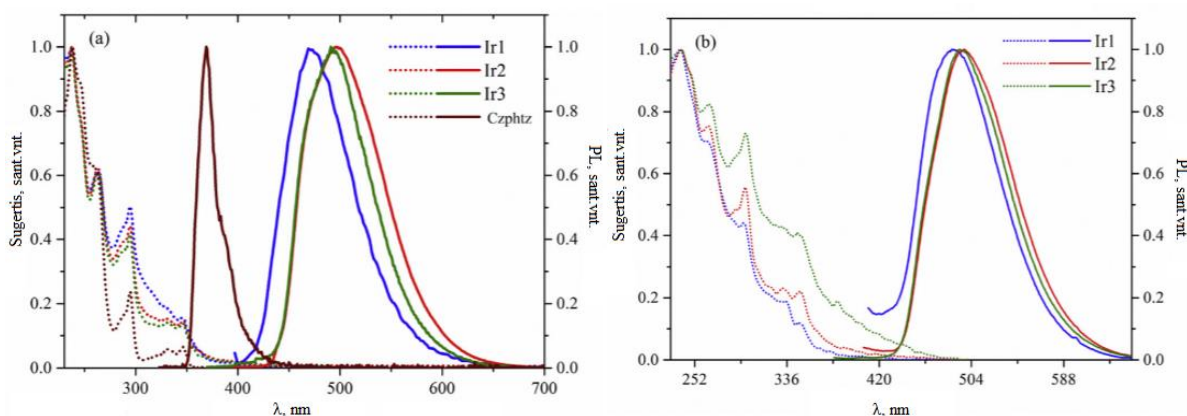
Įprastai organinės medžiagos tirpaluose geriau fotoluminescuoja nei kietam kūne, tačiau pastebima agregacijos sukelta liuminescencija (agregation induced emission - AIE). AIE daromas taip: į tirpalą pilamas vanduo, kol pasiekus tam tikrą santykį tirpalo su vandeniu, pradeda formuotis kristalai. Kaip matyti iš 5 pav. papildomos grupės, prijungtos prie karbazolo molekulės, žymiai keičia karbazolo PL spektrą [10].

Medžiagas tiriant skirtinguose tirpaluose pasireiškia solvatochrominis poslinkis. Didėjant poliškumui didėja raudonas poslinkis ir mažėja PL intensyvumas (6 pav.) [10].



6 pav. Karbazolo tirpalų PL spektrai [10].

Tiriant karbazolo darinių su Ir kompleksais terminį stabilumą pastebėta, kad medžiagos pakankamai stabilios jas kaitinant. Nelegiruoto OLED EL sutapo su PL spektru, tai rodo, jog tiek PL, tiek EL vyksta iš sužadintų tripletų būsenų. Legiruotuose Ir kompleksuose pasireiškia raudonas poslinkis (lyginant su nelegiruotais) [11] (7 pav.).

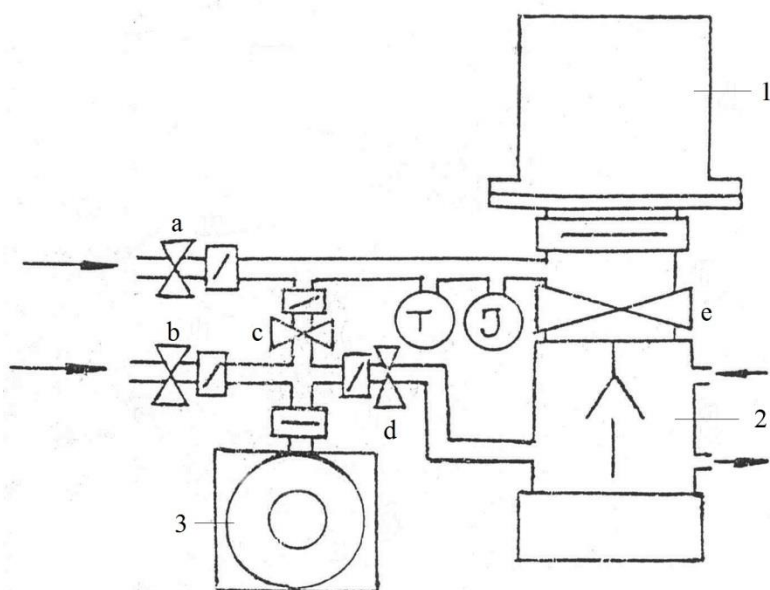


7 pav. Karbazolo darinių su Ir (a) tirpalų, (b) sluoksnių sugerties ir PL spektrai [11].

2. BANDINIŲ PARUOŠIMAS [1]

Norėdami tirti gautas medžiagas, turime paruošti bandinius. Bandinio sandara pavaizduota 1 pav. Taigi, pasiruošiamo padėklą, nusivalome stikliukus su ITO (esančio vienoje stiklo pusėje). Pirmiausia padėklui skirtą stikliuką su ITO abi puses nuvalome mechaniškai vata suvilgyta acetonu. Po to padėklai valomi kitais tirpikliais: distiliuotu vandeniu, acetonu ir izopropanoliu. Tirpiklių keitimas vyksta taip: stikliukai sudedami į laikiklį ir įdedami į kolbelę skirtą distiliuotam vandeniui, juo užpilame ir 10 min. įdedame į ultragarsinę vonelę su pakaitinimu. Praėjus šiam laikui, stikliukai išimami ir nusausinami azoto srautu, tada stikliukai perdedami į kolbelę su acetonu ir kartojame procesą. Tą patį atliekame ir stikliukus panardindami į izopropanolio tirpiklį. Atlikus nuoseklų stikliukų valymą, padėklai yra paruošti tolesnei bandinio gamybai.

Ruošiant bandinių sluoksnius reikia pasirinkti tinkamą jų formavimo technologiją. Reikia atsižvelgti į tai, kad sluoksnis turi būti su kiek įmanoma mažiau priemaišų, tiriamų medžiagų molekulinė struktūra turėtų nepakisti, o jau esami paruošti sluoksniai taip pat turėtų nepakisti. Būtent dėl šių faktorių pasirinktas terminio garinimo vakuume metodas [12]. Vakuomo įrenginio schema pavaizduota 8 pav.



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

2.1. Garinimas [1]

Prieš pradėdami garinimą pirmiausia turime įsitikinti ar visas paruošta garinimui. Taigi atsisukame vandenį, leidžiame vandens srovę tol, kol matome, kad vanduo bėga skaidrus. Toliau pasitikriname ar vanduo tikrai patenka į aparatūrą (vanduo reikalingas aušinti difūziniame siurblyje esančią alyvą). Patikrinę vandenį galime jungti aparatūrą. Išsivalome vakuuminę kamerą, išsitraukiame bandinio laikiklius, juos nusivalome vata pamirkyta acetone, stengiamės nieko neliesti plikomis rankomis, darbui naudojamos pirštinės. Kruopščiai išsivalius laikiklius, išvalius stiklinį tiglą ir šaukštelį, šaukšteliu į tiglą įdedame žinomą kiekį tiriamos medžiagos. Tiglą įstatome į iš volframo vielos pagamintą kaitinimo elementą. Visas detales sudedame atgal į vakuuminę kamerą, ant metalinio padėklo užklijuojame paruoštus padėklus ir uždarome gaubtą.

Toliau atlikus tam tikras komandas, laukiame kol vakuuminėje kameroje turėsime tinkamą vakuumą tiriamai medžiagai garinti - apie 10^{-6} torr. Vakuumą matuojame įjungdami jonizacinę lempą. Kai jau turime reikiamą vakuumą, galime jungti volframo vielos kaitinimą (įjungiamas srovės šaltinis). Pasirenkame garinimui tinkamą srovę, kurios kiekviena vertė atitinka tam tikrą temperatūrą. Garindami naujas medžiagas visada pradedame nuo mažiausios srovės, kurios atitikmuo yra ne daug didesnis nei kambario temperatūra. Volframo siūlelis įkaista iki nustatytos temperatūros maždaug po 10 min. Įjungus kaitinimą pradedamas stebėti garavimo procesas, stebimos plokštelės, esančios kameroje, stikliukas. Visi duomenys žymimi, fiksuojama temperatūra, kurioje medžiaga pradėjo garuoti, laikas per kurį medžiaga išgaravo iš tiglio. Vėliau išmatavus užgaravusios medžiagos storį galima apskaičiuoti garavimo greitį pagal turimus rezultatus.

Medžiagos storiui pamatuoti pirmiausia reikės ant padėklo su užgaravusia medžiaga užgarinti aliuminio elektrodus. Ši aparatūra yra tokia pati kaip ką tik aptartoji terminio garinimo aparatūra, skiriasi tik tuo, kad vakuuminėje kameroje yra susuktas Volframo kaitinimo siūlelis, į kurį įdedame gabalėlį aliuminio, stikliukus šį kartą uždedame ant kaukių, skirtų aliuminio elektrodams formuoti. Lėtai sukdami kaitinimo rankenėlę, stebime kaip įsižiebia vakuuminėje kameroje įdėtas aliuminis ir matome kaip stikliukai pasidengia aliuminio elektrodais. Pasiruošimas aliuminio garinimui nesiskiria nuo terminio garinimo aparatūros, reikia atlikti visus punktus, norint pasiekti reikiamą rezultatą. Turėdami tokią bandinio sandarą galime pamatuoti medžiagos storį ir pagal išmatuotą garavimo laiką apskaičiuoti medžiagos garavimo greitį.

2.2. Liejimas iš tirpalo (Drop-casting) [1]

Nors terminio garinimo vakuume sluoksnio sudarymo metodas leidžia absoliučią storio kontrolę, yra patikimas, o išlaikant garinimo parametrus leidžia tiksliai atkartoti sluoksnio savybes, kartais sluoksniui gaminti naudojamas tirpalo užlašinimo ir tirpiklio išgarinimo metodas (drop-casting). Šis metodas naudojamas tuo atveju kai norima gauti storą medžiagos sluoksnį. Tačiau negarantuoja tolygaus paviršiaus padengimo, sluoksnyje gali likti tirpiklio [13].

Liejant iš tirpalo daugiasluoksnės OLED struktūras (vienasluoksniams, dažniausiai polimeriniams, OLED ši sąlyga negalioja) galimas prieš tai užlieto sluoksnio sugadinimas (tirpiklis turėtų visiškai netirpinti jau užlietos medžiagos, o taip parinkti molekules gana sudėtinga).

Prieš liedami sluoksnį pirmiausia turime pasiruošti tirpalą: svarbios paruošto tirpalo savybės bei liejimo aplinka:

- Tirpalo koncentracija (15 – 20 mg/ml);
- Tirpalo klampa;
- Tirpiklio garavimas;
- Paviršių drėkinimo ypatumai;
- Dulkių koncentracija ore;
- Oro srautai liejimo kameroje (daro įtaką tirpiklio garavimui);
- Temperatūra;
- Medžiaga tirpiklyje turi būti visiškai ištirpusi.

2.3. Pasiruošimas sluoksnio liejimui ant padėklo [1]

Darydami tirpalus turime pasiruošti buteliukus, kuriuose tirpdysime medžiagas. Nusivalyti šaukšteliu acetonu suvilgyta vata, kas kartą imant naują medžiagą. Įdedame į buteliuką medžiagos, prieš tai žinoma pasvėrę tuščią buteliuką, pasveriamė su medžiaga, duomenis užsirašome, jei medžiagos trūksta papildome. Pasiskaičiuojame kiek miligramų mums reikės tirpiklio kiekvienai medžiagai. Kalibruotos pipetės pagalba pripildome buteliukus. Stebima medžiagų reakciją į tirpiklį. Jei medžiaga neištirpo, galima buteliukus sudėti į stiklinį indelį ir įdėti į ultragarsinę vonelę 10 – 30 min, jei ir tai nepadeda, galima pakaitinti ant krosnelės, nepilnai užsuktus buteliukus, 80°C temperatūroje 10 min. ir vėl įdėti 10 min. į ultragarsinę vonelę. Stebime medžiagos reakciją į tirpiklį ir sudarytas sąlygas. Tuos tirpalus, kurie neturi nuosėdų paliekame atvėsti, pasiruošiamė stikliukus. Optiniams tyrimams galima naudoti paprastus stiklus be ITO. Juos taip pat pasiruošiamė kaip ir bandinių tyrimams su ITO pasluoksniu: nuplauname, juos paveikiame deguonies plazma, kad išvengtume nešvarumų ir netolygumų ant padėklo. Ant paruoštų padėklų jau galime lieti sluoksnį. Liejimas daromas stikliuką pasidėjus ant Petri lėkštės traukos spintoje. Pipetės pagalba prisitraukiame tirpalo ir lašiname ant stikliuko taip kad paviršiaus įtempimas laikytų tirpalą ant stikliuko ir jis nenubėgtų per kraštus. Užliejus laukiame kol nugaruos tirpiklis [14].

2.4. Sluoksnių liejimas centrifuguojant (Spin-coating)

Sluoksnių liejimas centrifuguojant naudojamas norint ant padėklo užlieti ploną medžiagos storį.

Ant įrenginio uždedamas stiklas su ITO (pirmiausia stiklas nuvalomas ir dar paveikiamas degonies plazma) ir pritraukiamas silpnu vakuumu. Paruoštas reikiamos koncentracijos tirpalas užlašinamas ant padėklo taip, kad pasidengtų visas paviršiaus plotas ir neišsiliėtų per kraštus. Pasirinkus greičio, pagreičio ir laiko parametrus įjungiamas sukimosi mechanizmas. Tirpalo perteklius dėl išcentrinės jėgos ištaškomas aplink, o tirpikliui išgaruojant padėklas pasidengia tiriamos medžiagos sluoksniu.

Naudojant sluoksnių liejimo centrifuguojant būdą labai svarbios tirpalo ir aplinkos savybės:

- Tiriamosios medžiagos tirpalas turi būti visiškai ištirpęs;
- Tirpalo koncentracija (10 - 12mg/ml);
- Tirpiklio klampa;
- Tirpiklio garavimo, paviršių drėkinimo ypatumai;
- Dulkių srautai;
- Oro srautai drėkinimo kameroje (svarbus tirpiklio garavimui);
- Temperatūra;
- Padėklo sukimosi greitis, pagreitis ir laikas.

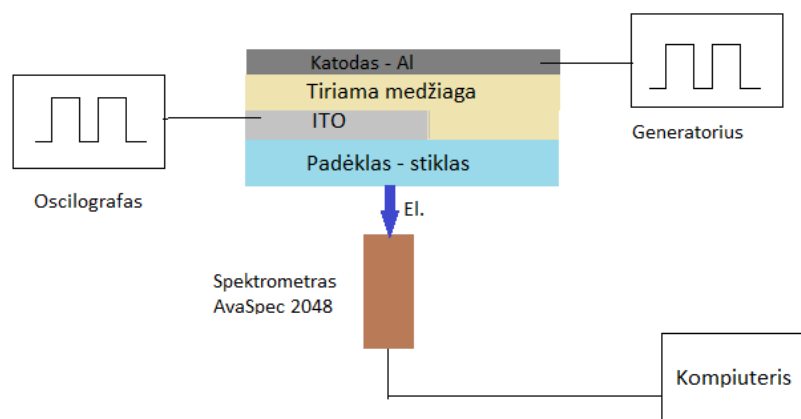
3. Tyrimo metodai

3.1. Elektriniai matavimai [1]

Darbo tikslu buvo paminėti optiniai ir optoelektriniai tyrimai. Tam reikalingi atitinkami matavimai: elektroluminescencija (EL), šviesos sugerties matavimas, voltamperinės charakteristikos (VACH) ir tiriamos medžiagos storio matavimas. Storio matavimui naudojamas CELIV (*angl.* The Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) [15] arba AFM (*angl.* atomic force microscopy) [16] metodai.

3.1.1. Voltamperinių charakteristikų ir elektroluminescencijos tyrimas [1]

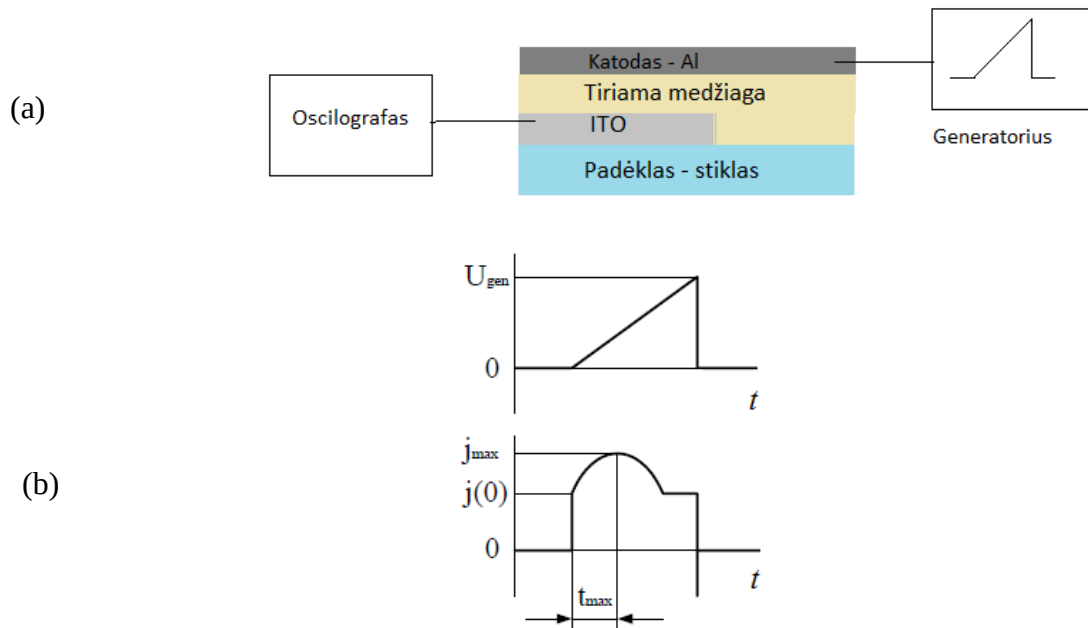
Matuojant voltamperinę charakteristiką bandinį jungiame į matavimo schemą laidžiąja kryptimi (bandinys idedamas į laikiklį, prie aliuminio elektrodų prijungimas oscilografas, o prie bandinio ITO sluoksnio prijungimas generatorius, principinė patavimo schema pavaizduota 9 pav.) .Stačiakampis įtampos impulsas iš generatoriaus paduodamas į bandinį laidžiąja kryptimi - taip injektuojami krūvininkai. Palaipsniui didinant įtampą, injektuojamų krūvininkų daugėja, dėl to didėja tikimybė jiems rekombinuoti spinduliniu būdu (didėja tikimybė vykti elektroluminescencijai). Kad matytumėme efektyvią EL reikia didelio injektuotų krūvininkų kiekio. Krūvininkams rekombinuojant šuolio iš LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) į HOMO (*angl.* the highest occupied molecular orbital) [17] metu, energija išspinduliuojama fotonų pavidalu. Išspinduliuotą atsiradusią šviesą užregistruojame AvaSpec 2048 spektrometru [18]. Gautus duomenis apdorojame kompiuteriu, nubraižome VACH. Elektroluminescencija vyksta sluoksniuose rekombinuojant judriems elektronams ir skylėms, injektuotiems iš atitinkamų elektrodų. Judantys krūvininkai susitinka, įvyksta savipagavimas ir sudaromas eksitonas, kuris spinduliniu būdu praranda ryšio energiją ir taip generuojamas šviesos kvantas. EL matavimams (9 pav.) naudojamas tas pats spektrometras, tačiau šį kartą bandinio elektrodus prijungiama prie įtampos šaltinio, bandinio emituojama šviesa registruojama spektrometru.



9 pav. Voltamperinės charakteristikos ir elektroluminescencijos principinė matavimo schema.

3.1.2. CELIV metodas [1]

Elektrinių matavimų metodas naudojamas krūvio pernašos tyrimams bei bandinių storiui išmatuoti – CELIV. Metodo matavimo schema pavaizduota (10 pav.).



10 pav. (a) CELIV metodo principinė matavimo schema. (b) CELIV metodo įtampos impulso ir srovės laikinė diagrama [15].

CELIV metodas remiasi krūvininkų ištraukimu iš bandinio su užtvariniu kontaktu ir atitinkamos srovės kinetikos analize. Pradžioje stebimas srovės šuoliukas, o po to ši srovė didėja, nes dėl įtampos didėjimo ištraukiama vis daugiau krūvininkų. Vėliau, mažėjant likusių bandinyje krūvininkų skaičiui ir persiskirstant elektriniam laukui bandinyje, srovė mažėja. Srovės maksimumo padėtis (t_{max}) priklauso nuo krūvininkų judrio (μ), o pradinis srovės kinetikos polinkio kampas – nuo bandinio tūrio laidumo (σ). Taigi, šis metodas suteikia galimybę matuoti tiek judrį, tiek laidumą, taip pat galima suintegruoti laidumo srovę ir gauti ištraukto krūvio kiekį (ir krūvininkų tankį (n)) [15]. Taip pat CELIV metodas gali būti panaudotas bandinio storiui matuoti. Prie bandinio elektrodų prijungus trikampį įtampos impulsą (10 pav.), išmatavus pradinio srovės šuoliuko amplitudę, žinant sluoksnio dielektrinę skvarbą galima apskaičiuoti bandinio storį. Kadangi bandiniai turi savo talpą bei varžą, o nuosekliai pastarajai prijungiama apkrovos varža R_{ap} , ant kurios matuojamas pratekančios srovės įtampos kritimas (U). Pasinaudoję formule (6) galime apskaičiuoti bandinyje sukauptą krūvų kiekį:

(6)

$$Q = C_b \times U,$$

C_b – pastovi bandinio talpa. Srovės stiprį rasime pasinaudoja Omo dėsniu, įsistatysime (6) formulę:

$$I = \frac{U}{R_{ap}};$$

(7)

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dC_b \times U}{dt} = C_b \frac{dU}{dt} + U \frac{dC_b}{dt} = C_b A \quad (8)$$

A - įtampos kitimo greitis. U – įtampa. Bandinio talpa yra pastovi, todėl galime išbraukti antrąją narį. Sulyginę srovės stiprio Omo dėsnio išraišką su (8) formule, galime išreikšti talpą per bandinio storį:

$$C_b = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} \quad (9)$$

Iš (8) gauname bandinio storio formulę:

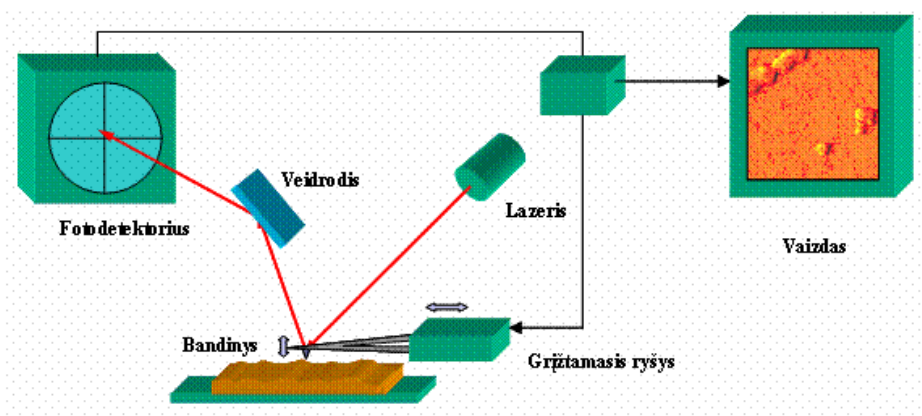
$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S A R_{ap}}{U} \quad (10)$$

Žinodami bandinio dielektrinę skvarbą ε , pasinaudoja CELIV metodu ir (10) formule galime apskaičiuoti bandinio storį.

3.1.3. AFM metodas [1]

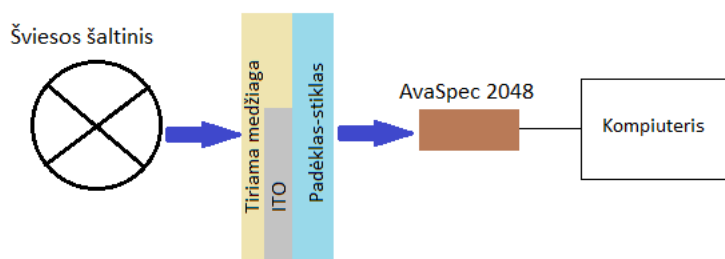
Kadangi gautos medžiagos negaravo ir teko jas lieti iš tirpalo (medžiagos nevisiškai ištirpo), užlieti sluoksniai gavosi stori ir netolygūs. Todėl šiuo atveju bandinio storiui išmatuoti naudojamas AFM. Šis matavimo prietaisas sudarytas iš: adatos su svirtimi, pjezoelektrinio skenerio ir svirties poslinkio registravimo sistemos [16].

AFM matavimai yra atliekami dviem būdais: statiniu arba dinaminiu. Šiuo atveju naudojamas statinis režimas, kai svirtis su gale esančia aštria adata yra suliečiama su bandinio paviršiumi. Šis atstumas yra sąlyginis, nes adatai priartėjus prie bandinio paviršiaus pradeda veikti Van der Valso arba cheminės prigimties, o priartėjus dar arčiau ir kuloninės stūmos jėgos. Šių jėgų bei svirties spyruoklinės jėgos sąveika apsprendžia svirties pusiausvyros būsenos padėtį. Pastarosios įvertinimas leidžia nustatyti adatos atstumą iki paviršiaus registruojant svirties padėties kitimą. Adata skenuojant tiriamą paviršių formuojamas paviršiaus vaizdas. Svirties padėties nuokrypis registruojamas įvairiais netiesioginiais būdais. Šiame bandinio storio matavime naudojimas optinis matavimas. Šis matavimo būdas pripažintas jautriausiu, patikimiausiu bei lengviausiai įgyvendinamu, taip pat pasižymi didele eiga, yra nejautrus matavimo vietos keitimui ir leidžia matuoti įvairiais kampais. Optiniuose matavimuose lazerio šviesos atspindys nuo svirties nukreipiamas į dvigubo fotodetektoriaus centrą, matuoja dviejų signalų skirtumą. Adatai skenuojant paviršių ir kintant jos padėčiai, optinė sistema registruoja signalų skirtumo kitimą [19] (11 pav.).



11 pav. Atominės jėgos mikroskopo principinė schema.

3.2. Liuminescencijos, sugerties ir jonizacinio potencialo matavimai [1]

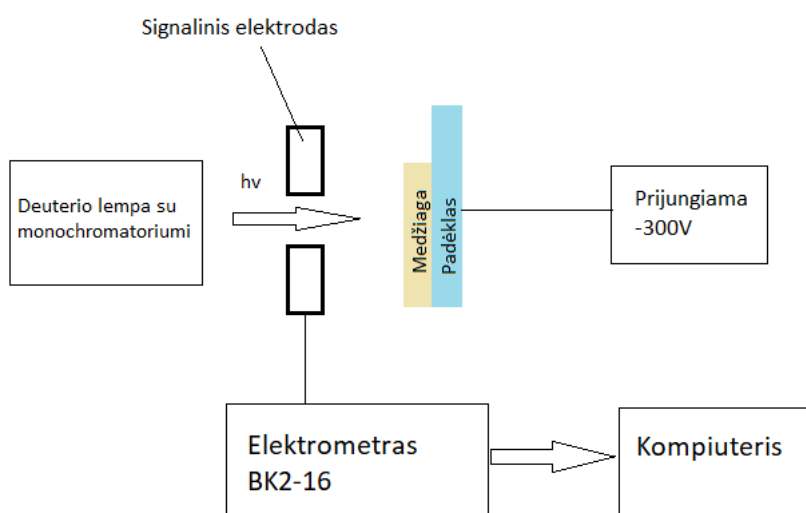


12 pav. Bandinio fotoliuminescencijos ir sugerties matavimo principinė schema.

Atlikus jau aprašytus bandinio storio ir voltamperinės charakteristikos matavimus, toliau tiriamo bandinio liuminescencines savybes. Matuojama spektrometru AvaSpec 2048, o medžiagos sužadinimui naudojamas šviesos šaltinis: LED ($\lambda = 405 \text{ nm}$). Fotoliuminescencijai matuoti paruoštas bandinys apšviečiamas UV spinduliuote, o apšviesto bandinio atsakas registruojamas spektrometru, kurio pagalba duomenis užfiksuoja kompiuteryje su programa AvaSoft.

Matuojant medžiagos sugertį (12 pav.) duomenims apdoroti naudojame AvaSoft kompiuterinę programą ir tą patį spektrometrą AvaSpec 2048. Pradžioje bandinys kalibruojamas tamsoje, kad išvengtume triukšmų. Po to įsijungiame lempą ir ekrane užfiksuoja rezultata. Gautus grafikus konvertuojame ir pasinaudodami Tauco atvaizdavimo metodu nubrėžiame grafikus. Grafike nubrėžę liestinę, liestinės susikirtimo taškas su abscisių ašimi yra E_g (optinis tarpas) vertė.

Norint sužinoti HOMO energinį lygmenį reikalingas dar vienas matavimas, tai jonizacinio potencialo matavimas (13 pav.). Šis matavimas leidžia sužinoti kokios reikia energijos, kad elektronas būtų išlaisvintas iš polimero molekulės. Šiam matavimui reikalingas ištirpintas medžiagos kiekis (šiuo atveju tirpinome etanolyje), kuris yra užlašinamas ant aliuminio folijos dengtos polimeru. Paruošta juostelė dedama į krosnelę ir apie minutę pakaitinama 60°C temperatūroje. Toliau juostelė su medžiaga patalpinama į stendą, kuris susideda iš monochromatoriaus su deuterio šviesos šaltiniu ir matavimo kameros, kurioje patalpintas jau minėtas bandinys ir jonizacinė celė. Bandinys apšviečiamas UV spinduliuote, iš jo emituojami elektronai, jie patenka į celę ir sukelia dujų molekulių jonizaciją, įvyksta trumpi išlydžiai, per celę teka srovės impulsai. Impulsai skaičiuojami specialaus valdiklio sujungto su kompiuteriu. Vienas impulsas – tai vienas fotoemituotas elektronas [20].



13 pav. Jonizacinio potencialo principinė matavimo schema.

4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Šiame darbe nagrinėti karbazolo dariniai pirmiausia buvo garinami vakuuminėje kameroje, pastebėta, kad garuodami junginiai skyla ir neaiški junginio dalis užgaruoja ant padėklo arba visai niekas neužgaruoja, medžiaga sudega (visiškai pakeičia savo pradinę spalvą). Kadangi sluoksnis nebuvo gautas ant padėklo ir nebuvo galimybės jo toliau tirti, iš turimų medžiagų buvo gaminami tirpalai. Medžiagų tirpumas įvairiuose tirpaluose parodytas 2 lentelėje. Tirpalų ruošimas aprašytas 14 psl. Šiame paveiksle medžiagos suskirstytos pagal funkcines grupes.

2 lentelė. Tiriamųjų medžiagų tirpumas skirtinguose tirpikliuose.

Nr.	Molinė masė	Koncentracija	Metanolis	Etanolis	Chloroformas	Toluenas	Tetrahidrofuranas
1.	271 g/mol	10 ⁻²	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Klampus, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos
2.	285 g/mol	10 ⁻²	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo
3.	313 g/mol	10 ⁻²	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo
4.	327 g/mol	10 ⁻²	Iştirpo	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo
5.	369 g/mol	10 ⁻²	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo	Iştirpo	Iştirpo
6.	397 g/mol	10 ⁻²	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo
7.	295 g/mol	10 ⁻²	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos
8.	309 g/mol	10 ⁻²	Iştirpo	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos
9.	394 g/mol	10 ⁻²	Iştirpo	Iştirpo	Neiştirpo, nuosėdos	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo
10.	422 g/mol	10 ⁻²	Iştirpo	Iştirpo	Iştirpo	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo
16.	175 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo	Iştirpo	Iştirpo
12.	559 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo	Iştirpo	Iştirpo
15.	671 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo	Iştirpo	Iştirpo
19.	643 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo		Neiştirpo, nuosėdos
24.	601 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo		Iştirpo
11.	604 g/mol	10 ⁻²	Visiškai netirpo	Visiškai netirpo	Iştirpo	Iştirpo	Iştirpo
17.	576 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo		Iştirpo
21.	533 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo		Iştirpo
13.	452 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo	Neiştirpo, nuosėdos	Iştirpo
18.	536 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo		Neiştirpo, nuosėdos
22.	493 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo		Iştirpo
14.	882 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo	Iştirpo	Iştirpo
20.	967 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo		Iştirpo
23.	923 g/mol	10 ⁻²			Iştirpo		Iştirpo

Iš gautų rezultatų pastebėta, kad geriausiai medžiagos tirpo tetrahidrofurane (THF) ir chloroforme (CHF), todėl tolesni tyrimai buvo atliekami medžiagas iştirpdžius šiuose tirpikliuose. Taip pat iš 2 lentelės matyti, kad medžiagų grupė (7 – 10 medžiagos) beveik niekur netirpo, todėl ši grupė medžiagų šiame darbe toliau nebuvo tirama.

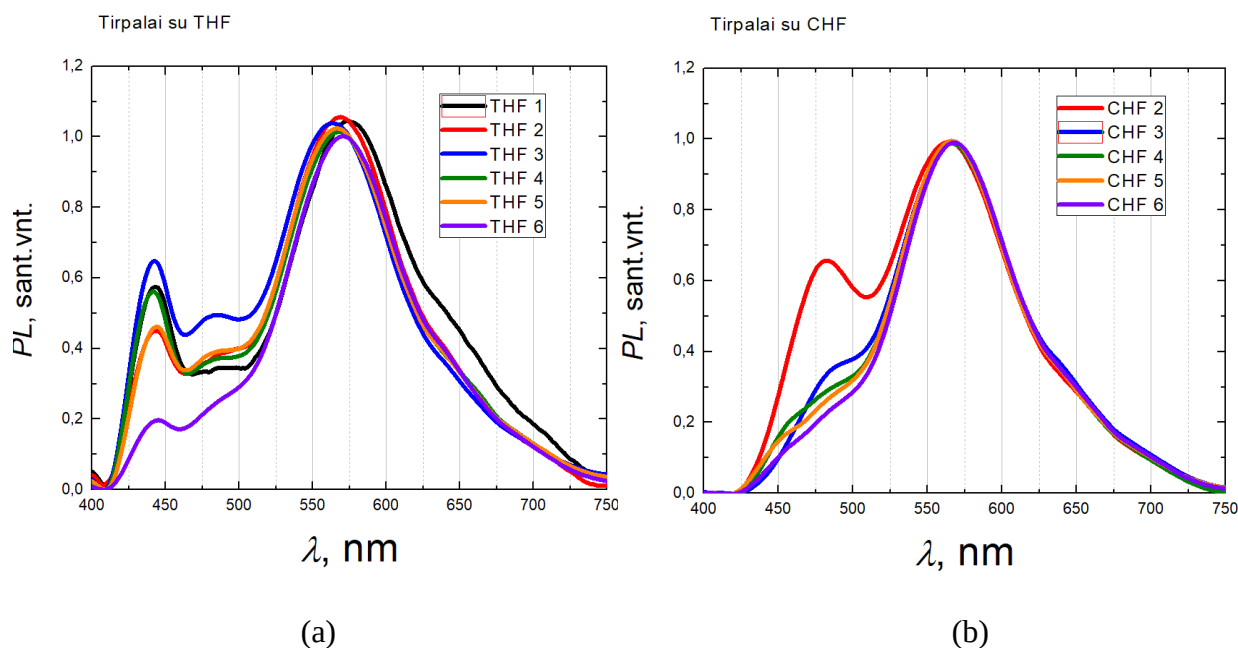
Tirpalai buvo ruošiami du kartus, nes naudojamos dvi sluoksnio liejimo metodikos. Sluoksnio liejimui iš tirpalo ant padėklo buvo naudojami tirpalai, kurių koncentracija 15 – 20 (mg/ml) ir pagaminti sluoksniai toliau naudojami tirti sluoksnio PL, sugerčiai, jonizaciniam potencialui išmatuoti. Sluoksnio liejimas iš tirpalo aprašytas 13 psl. Antru atveju gaminami tirpalai, kurių koncentracija 10 – 12 (mg/ml), reikalinga naudojant sluoksnio liejimo centrifuguojant metodą, taip pat pasirinkus padėklo sukimosi greitį, pagreitį bei laiką: 3000 rpm, 3000 rpms, 30 s (norimas sluoksnio storis apie 30 – 40 (nm)). Gauti sluoksniai naudojami OLED struktūrai formuoti ir elektriniams matavimams. Sluoksnio liejimas centrifuguojant aprašytas 15 psl.

Pirmiausia ištirtos pagamintų tirpalų, su tirpikliais tetrahidrofuranu ir chloroformu fotoluminescencinės savybės, kiekvienos iš funkcinų grupių, rezultatai palyginami. Toliau ištirtos iš tirpalo liėtų sluoksnių PL ir sugerties spektrai bei jonizaciniai potencialai. Rezultatai apibendrinami nubraižius energetinę diagramą.

Pirmosios funkcinės grupės formulės ir struktūros pateiktos 3 lentelėje. Šių medžiagų sluoksnių storius bandyta matuoti AFM metodu, tačiau sluoksniai gavosi porėti, nelygus, matomi grūdėliai ant stiklo, todėl storių išmatuoti nepavyko. Išmatuoti tirpalų PL spektrai 14 pav.

3 lentelė. 1 funkcinė grupė:

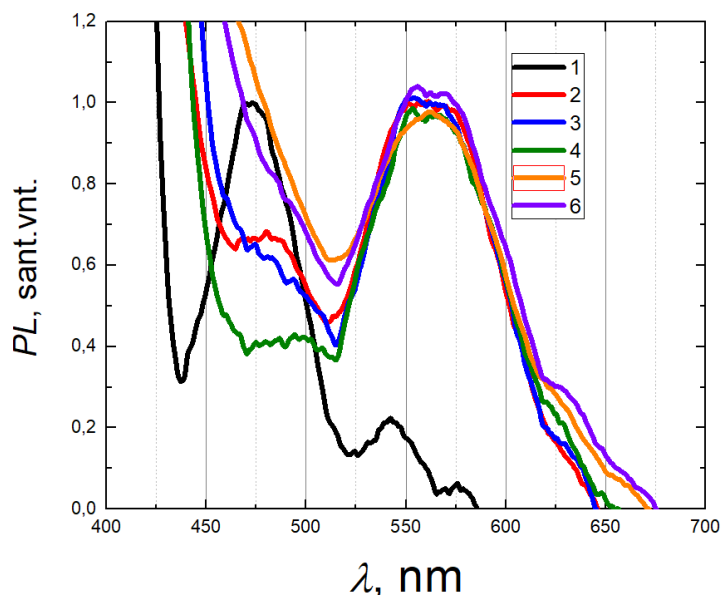
Nr.	Formulė	Struktūra
1.	NO ₂ -C ₁ -Cbz	
2.	NO ₂ -C ₂ -Cbz	
3.	NO ₂ -C ₄ -Cbz	
4.	NO ₂ -i-C ₅ -Cbz	
5.	NO ₂ -C ₈ -Cbz	
6.	NO ₂ -C ₁₀ -Cbz	



14 pav. 1 funkcinės grupės tirpalų THF (a) ir CHF (b) fotoluminescencijos spektrai. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

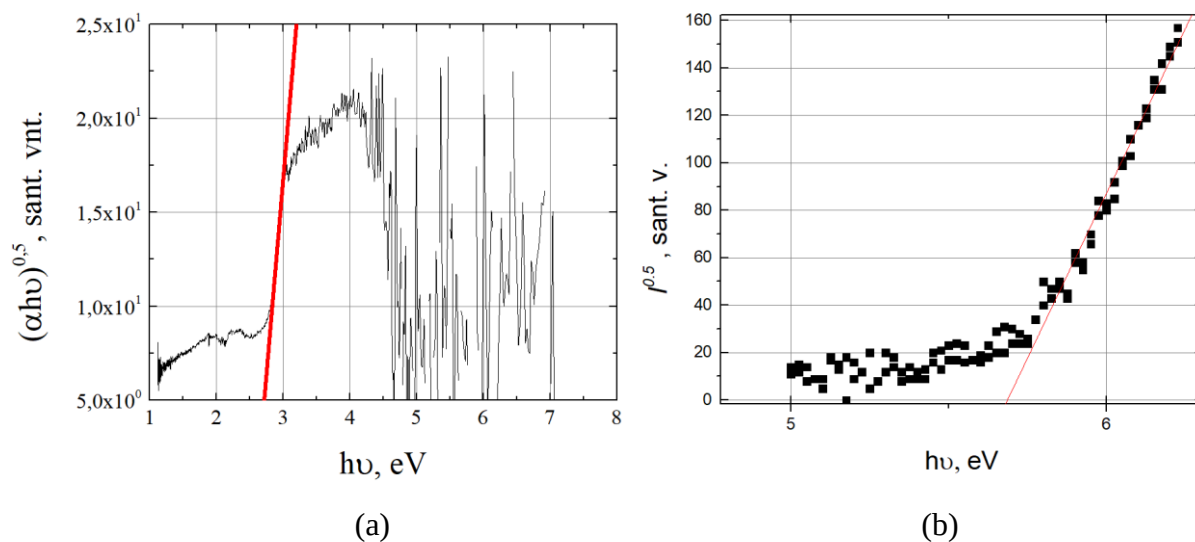
Iš gautų tirpalų PL spektrų matome, kad pirmosios funkcinės grupės maksimumas sutampa: kai tirpiklis THF - maksimumų padėtys $\lambda = 560 - 570$ nm, o kai CHF - $\lambda = 568$ nm.

Tirtos ant padėklo užlietų pirmos funkcinės grupės sluoksnių PL spektrai 15 pav. Taip pat išmatuoti sluoksnių sugerties spektrai ir jonizaciniai potencialai (16 pav. pavyzdinis 6 medžiagos (a) sugerties grafikas, atvaizduotas pagal Tauc'o metodą aprašytą 19 puslapyje, (b) jonizacinio potencialo grafikas), išsiaiškinti HOMO ir LUMO energijos lygmenys, gauti duomenys pateikti 16 pav. kartu su OLED struktūros sluoksnių HOMO ir LUMO lygmenimis.

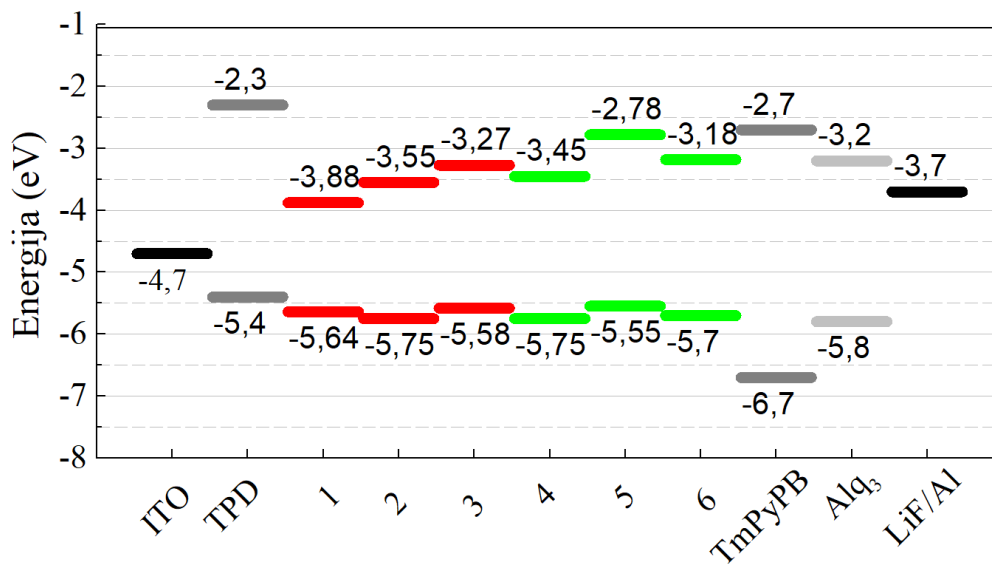


15 pav. 1 funkcinės grupės sluoksnių PL spektrai. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

1 medžiagos maksimumas $\lambda = 472$ nm (medžiaga niekur pilnai netirpo, todėl užlieti sluoksniai gavosi stori ir netolygūs), 2 - 6 medžiagos maksimumai $\lambda = 562$ nm.



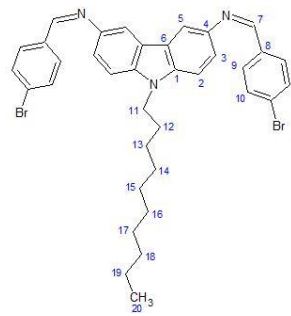
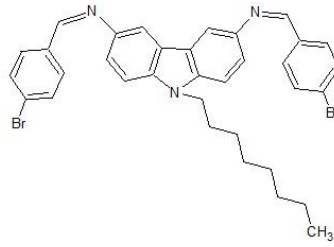
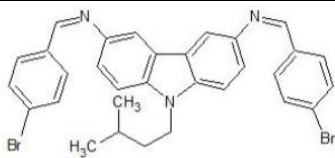
16 pav. 6 medžiagos (a) sugerties grafikas, (b) jonizacinio potencialo grafikas.

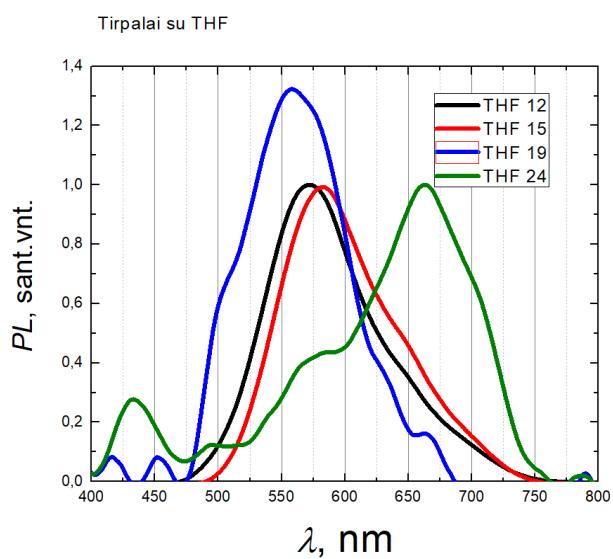


17 pav. 1 funkcinės grupės medžiagų HOMO ir LUMO lygmenų energetinė diagrama.

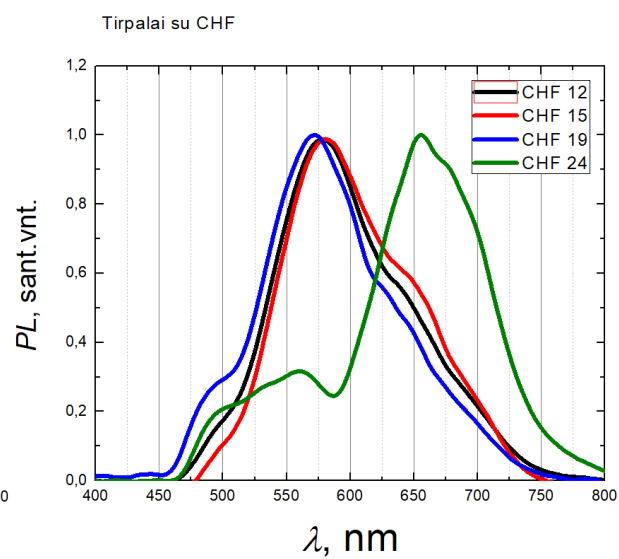
Toliau tiriamos grupės (2-5 grupės) bendru pavadinimu vadinamos Šifo bazėmis. Ištirta 2 funkcinė grupė (4 lentelė), jos tirpalų PL spektrai parodyti 18 pav.

4 lentelė. 2 funkcinė grupė:

Nr.	Formulė	Struktūra
12.	ŠB NH ₂ -C ₂ -Cbz-p-Br-C ₆ H ₄ -CHO	
15.	ŠB NH ₂ -C ₁₀ -Cbz-p-Br-C ₆ H ₄ -CHO	
19.	ŠB NH ₂ -C ₈ -Cbz-p-Br-C ₆ H ₄ -CHO	
24.	ŠB NH ₂ -i-C ₅ -Cbz-p-Br-C ₆ H ₄ -CHO	



(a)

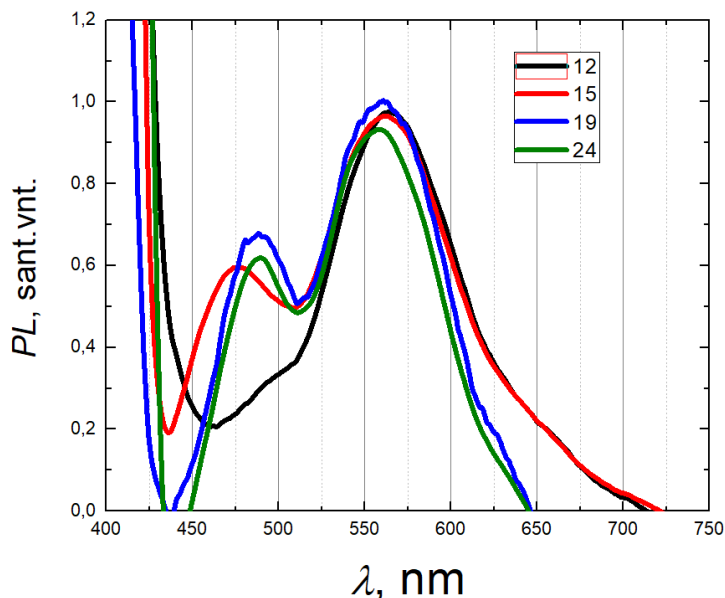


(b)

18 pav. 2 funkcinės grupės tirpalų THF (a) ir CHF (b) fotoluminescencijos spektrai. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

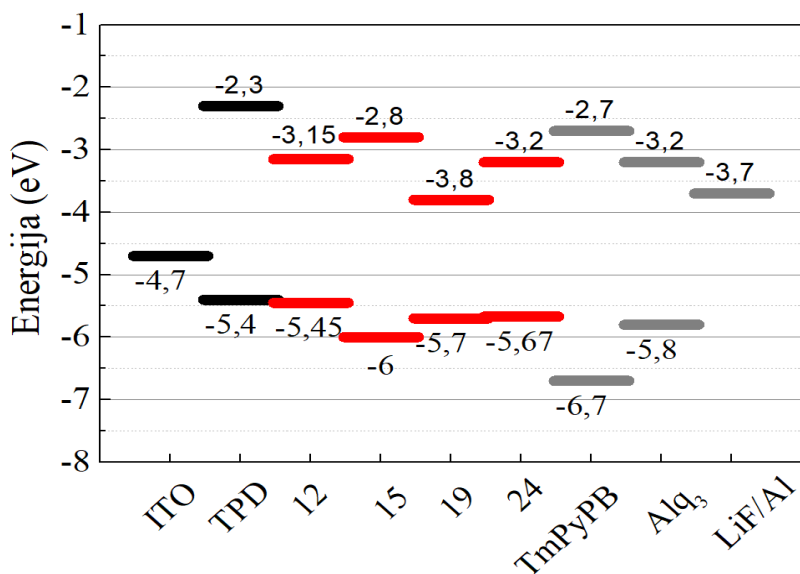
Iš gautų tirpalų PL spektrų matome, kad antrosios funkcinės grupės tirpalų THF maksimumai: 12, 13 ir 15 medžiagų $\lambda = 558 - 583$ nm, o 24 - $\lambda = 663$ nm. Tirpalų CHF atveju maksimumai: 12, 13 ir 15 medžiagų $\lambda = 572 - 580$ nm, o 24 - $\lambda = 656$ nm.

19 pav. parodyti ant padėklo užlietų sluoksnių PL spektrai. Taip pat išmatuoti sluoksnių sugerties spektrai bei išmatuoti medžiagų potencialai, gauti HOMO ir LUMO lygmenys (20 pav.).



19 pav. 2 funkcinės grupės sluoksnių PL spektrai. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

Antrosios funkcinės grupės sluoksnių PL maksimumai persikloja $\lambda = 558 - 562$ nm bangų ruože.

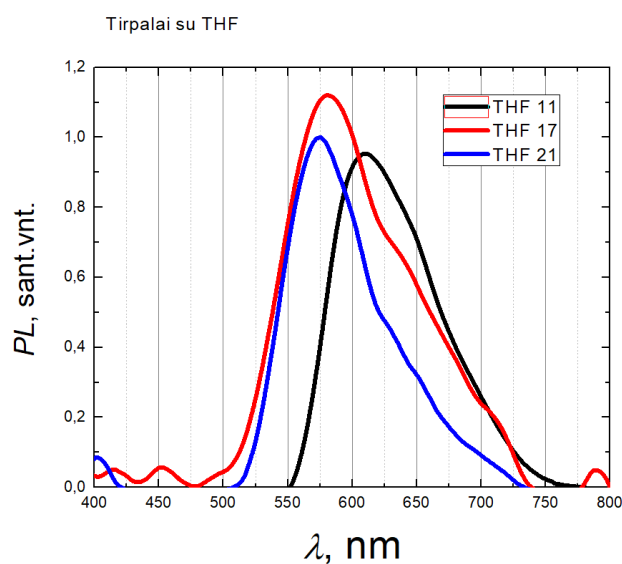


20 pav. 2 funkcinės grupės medžiagų HOMO LUMO lygmenų energetinė diagrama.

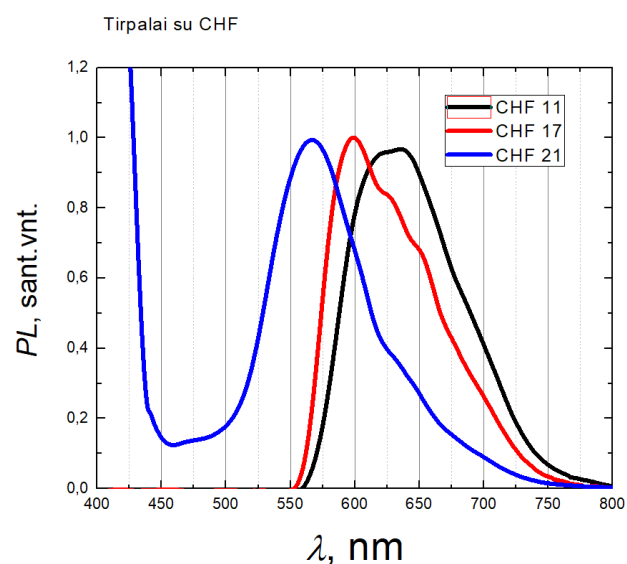
Trečiosios funkcinės grupės formulės ir struktūros parodytos 5 lentelėje. Išmatuoti tirpalų PL spektrai 21 pav.

5 lentelė. 3 funkcinė grupė:

Nr.	Formulė	Struktūra
11.	ŠB NH ₂ -C ₁₀ -Cbz-p-NO ₂ -CHO-C ₆ H ₄	
17.	ŠB NH ₂ -C ₈ -Cbz-p-NO ₂ -CHO-C ₆ H ₄	
21.	ŠB NH ₂ -i-C ₅ -Cbz-p-NO ₂ -CHO-C ₆ H ₄	



(a)

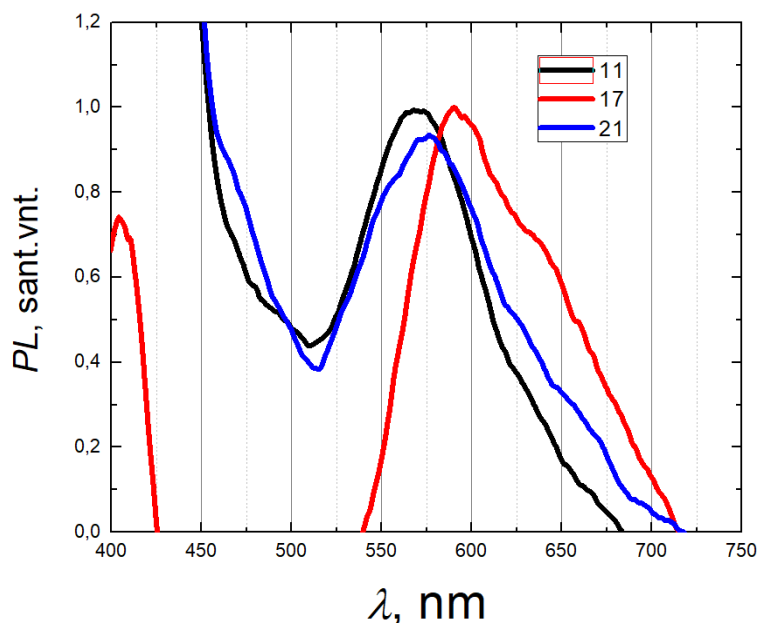


(b)

21 pav. 3 funkcinės grupės tirpalų THF (a) ir CHF (b) fotoluminescencijos spektrai. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

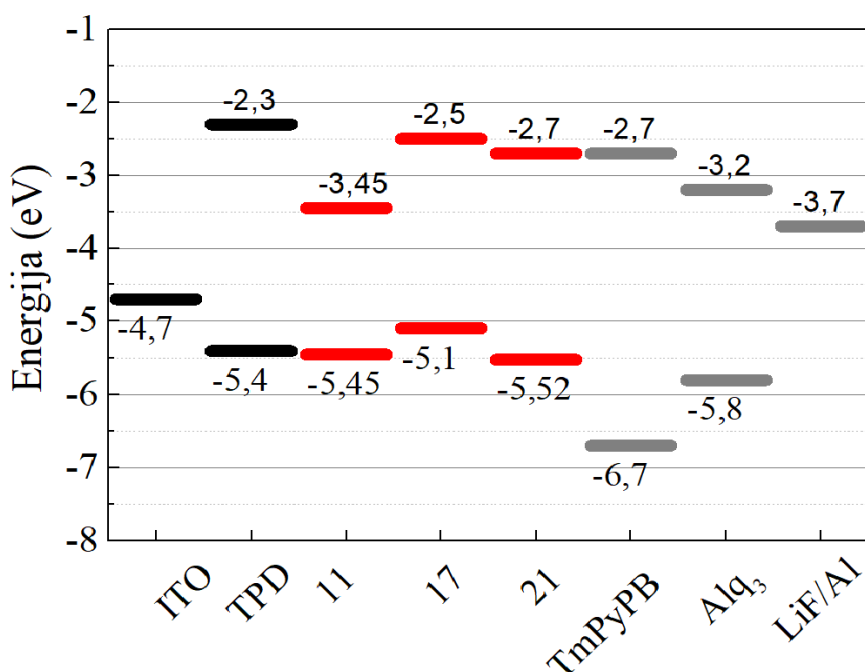
Iš trečios funkcinės grupės PL spektrų matome, kad THF tirpaluose maksimumai patenka į $\lambda = 575 - 610$ nm bangų sritį, o CHF tirpaluose - $\lambda = 576 - 631$ nm.

Ištirti ant padėklo užlietų sluoksnių PL spektrai (22 pav.). Išmatuoti sluoksnių sugerties spektrai bei medžiagų jonizaciniai potencialai, gautos HOMO LUMO lygmenų vertės, rezultatai parodyti energetinėje diagramoje 23 pav.



22 pav. 3 funkcinės grupės sluoksnių PL spektrai. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

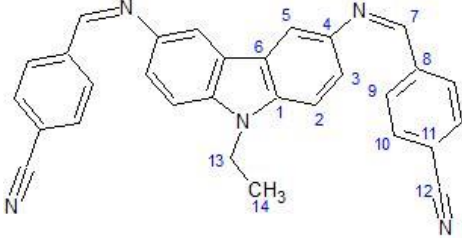
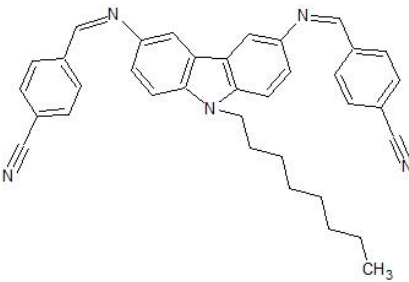
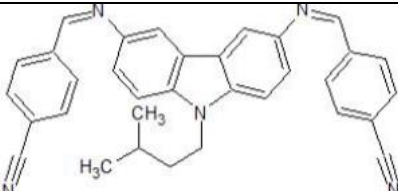
Trečios funkcinės grupės sluoksnių PL maksimumai $\lambda = 569 - 591$ nm.

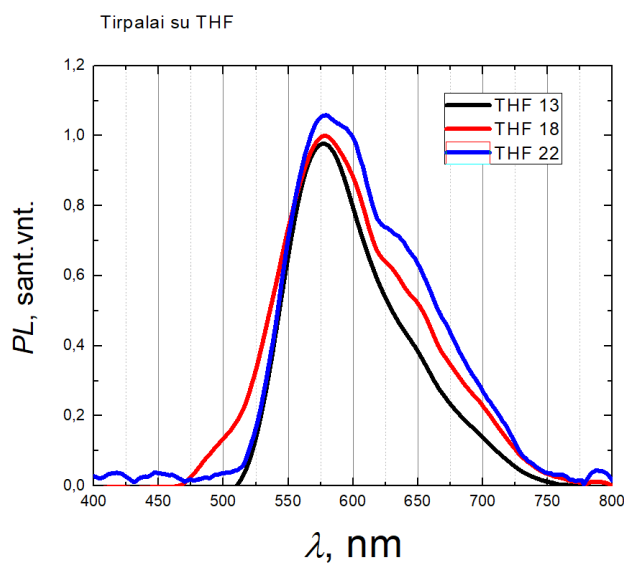


23 pav. 3 funkcinės grupės medžiagų HOMO LUMO lygmenų energetinė diagrama.

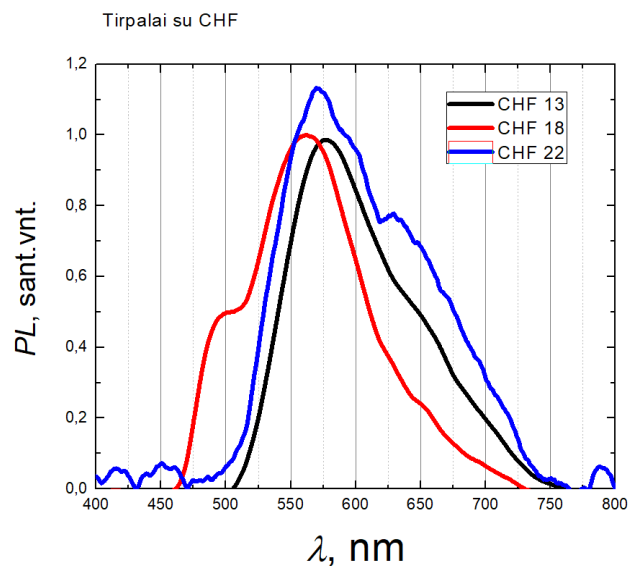
Ketvirtos funkcinės grupės formulės ir struktūros parodytos 6 lentelėje. Išmatuoti tirpalų PL spektrai 24 pav.

6 lentelė. 4 funkcinė grupė:

Nr.	Formulė	Struktūra
13.	ŠB NH ₂ -C ₂ -Cbz-p-CN-C ₆ H ₄ -CHO	
18.	ŠB NH ₂ -C ₈ -Cbz-p-CN-C ₆ H ₄ -CHO	
22.	ŠB NH ₂ -i-C ₅ -Cbz-p-CN-C ₆ H ₄ -CHO	



(a)

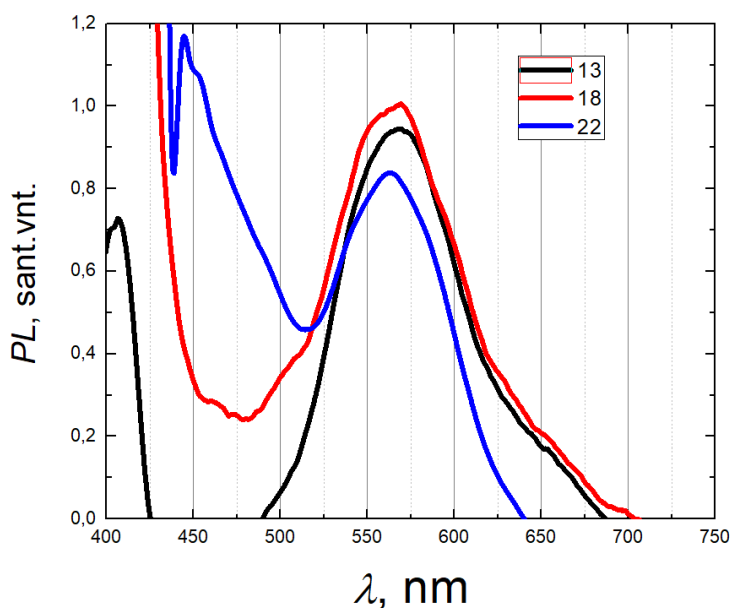


(b)

24 pav. 4 funkcinės grupės tirpalų THF (a) ir CHF (b) fotoluminescencijos spektrai. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

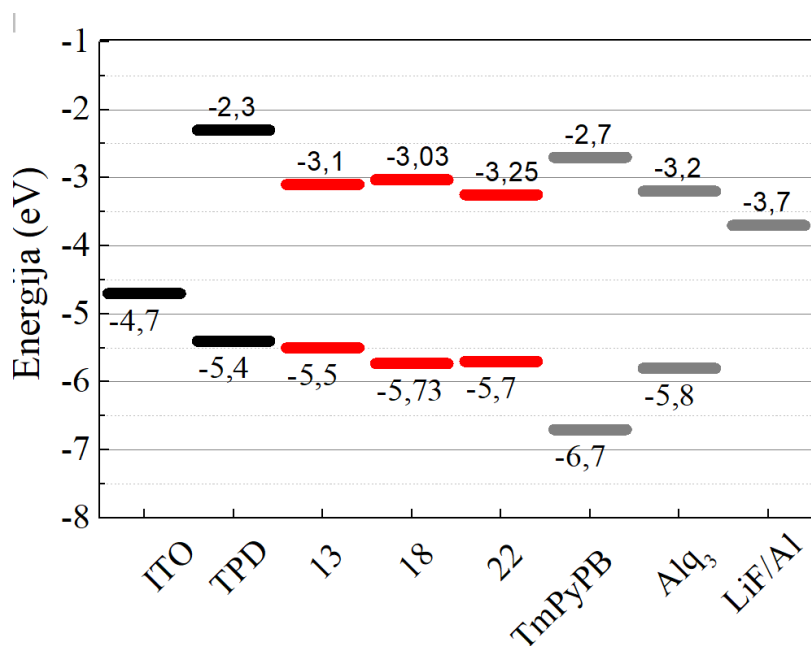
Iš ketvirtos funkcinės grupės tirpalų PL spektrų matome, kad visų medžiagų tirpalų THF maksimumai beveik sutampa ($\lambda = 578$ nm), o tirpalų CHF maksimumai yra $\lambda = 561 - 577$ nm bangų ruože.

Ištirti 4 funkcinės grupės sluoksnių PL spektrai (25 pav.). Išmatuoti sluoksnių sugerties spektrai bei medžiagų jonizaciniai potencialai, gautos HOMO ir LUMO lygmenų vertės, jos pavaizduotos 26 pav.



25 pav. 4 funkcinės grupės sluoksnių PL spektrai. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

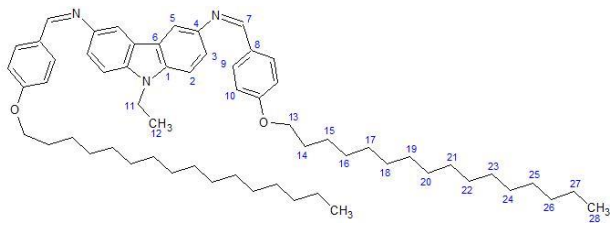
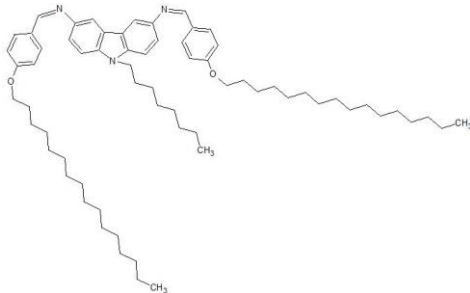
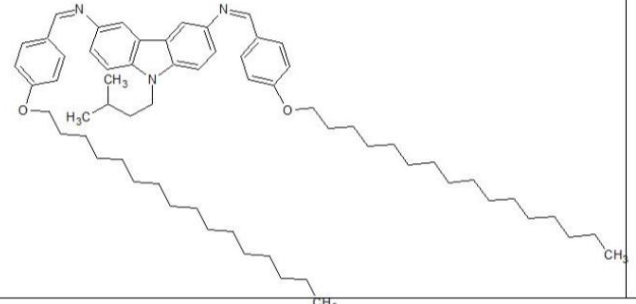
Ketvirtos funkcinės grupės sluoksnių PL maksimumai patenka į $\lambda = 564 - 569$ nm bangų ruožą.

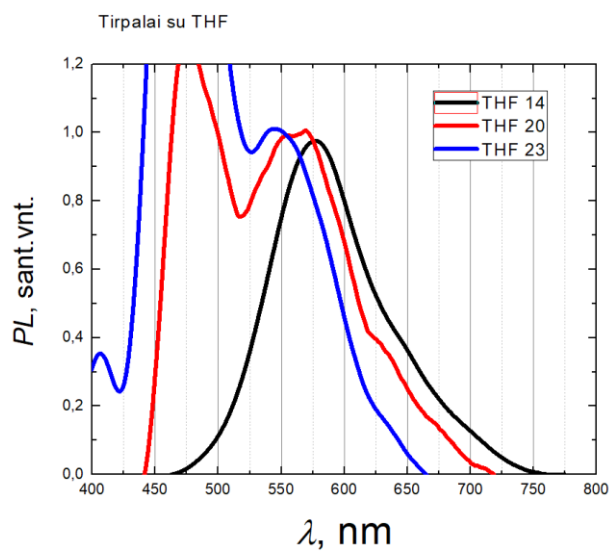


26 pav. 4 funkcinės grupės medžiagų HOMO ir LUMO lygmenų energetinė diagrama.

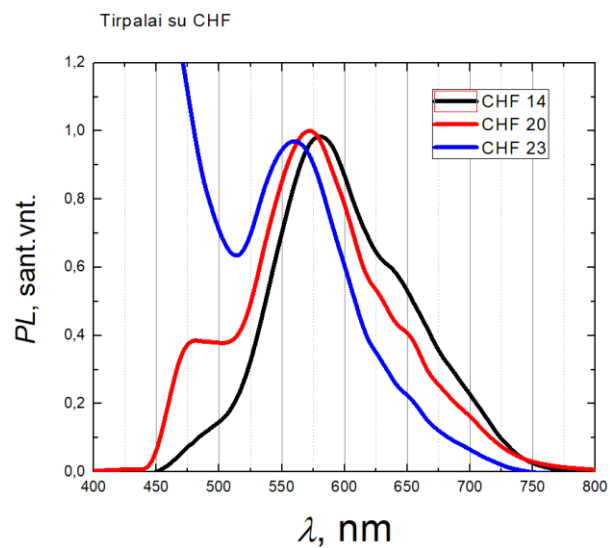
5 funkcinės grupės formulės ir struktūros parodytos 7 lentelėje. Išmatuoti tirpalų PL spektrai 27 pav.

7 lentelė. 5 funkcinė grupė:

Nr.	Formulė	Struktūra
14.	ŠB NH ₂ -C ₂ -Cbz-p-OC ₁₆ H ₃₃ -C ₆ H ₄ -CHO	
20.	ŠB NH ₂ -C ₈ -Cbz-p-OC ₁₆ H ₃₃ -C ₆ H ₄ -CHO	
23.	ŠB NH ₂ -i-C ₅ -Cbz-p-OC ₁₆ H ₃₃ -C ₆ H ₄ -CHO	



(a)

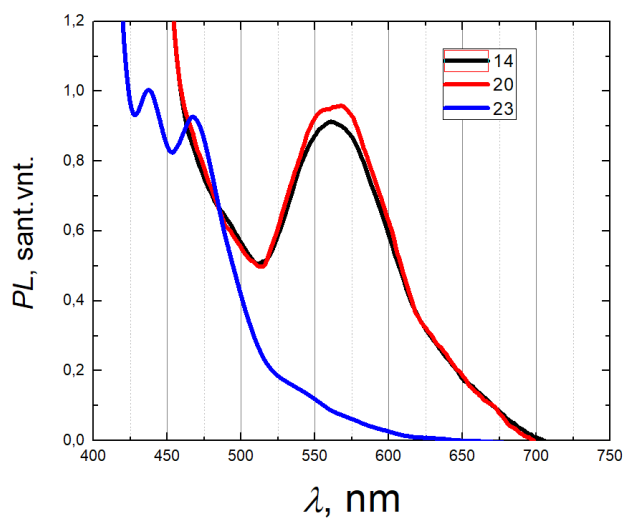


(b)

27 pav. 5 funkcinės grupės tirpalų THF (a) ir CHF (b) fotoluminescencijos spektrai. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

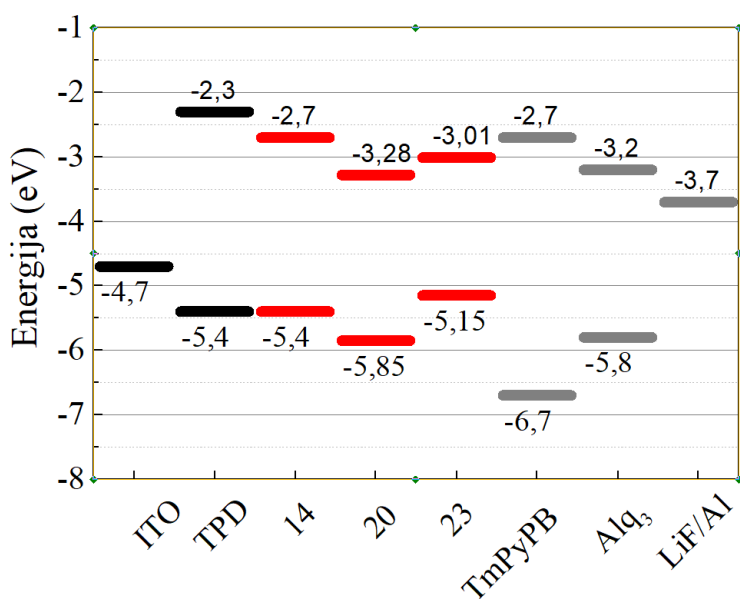
Iš penktos funkcinės grupės tirpalų grafikų matyti, kad tirpalų THF PL spektro maksimumai $\lambda = 545 - 578$ nm, o tirpalų CHF PL maksimumai patenka $\lambda = 550 - 581$ nm.

Ištirti 5 funkcinės grupės sluoksnių PL spektrai (28 pav.), išmatuoti sluoksnių sugerties spektrai bei tiriamų medžiagų jonizaciniai potencialai, rasti HOMO ir LUMO energijos lygmenys 29 pav.



28 pav. 5 funkcinės grupės sluoksnių PL spektrai. Žadinančios šviesos bangos ilgis 405 nm.

Iš 5 funkcinės grupės sluoksnių PL spektro matyti, kad 14 ir 20 medžiagos maksimumai yra $\lambda = 562$ nm atitinkamai, o 23 medžiagos - $\lambda = 468$ nm.



29 pav. 5 funkcinės grupės medžiagų HOMO LUMO lygmenų energetinė diagrama.

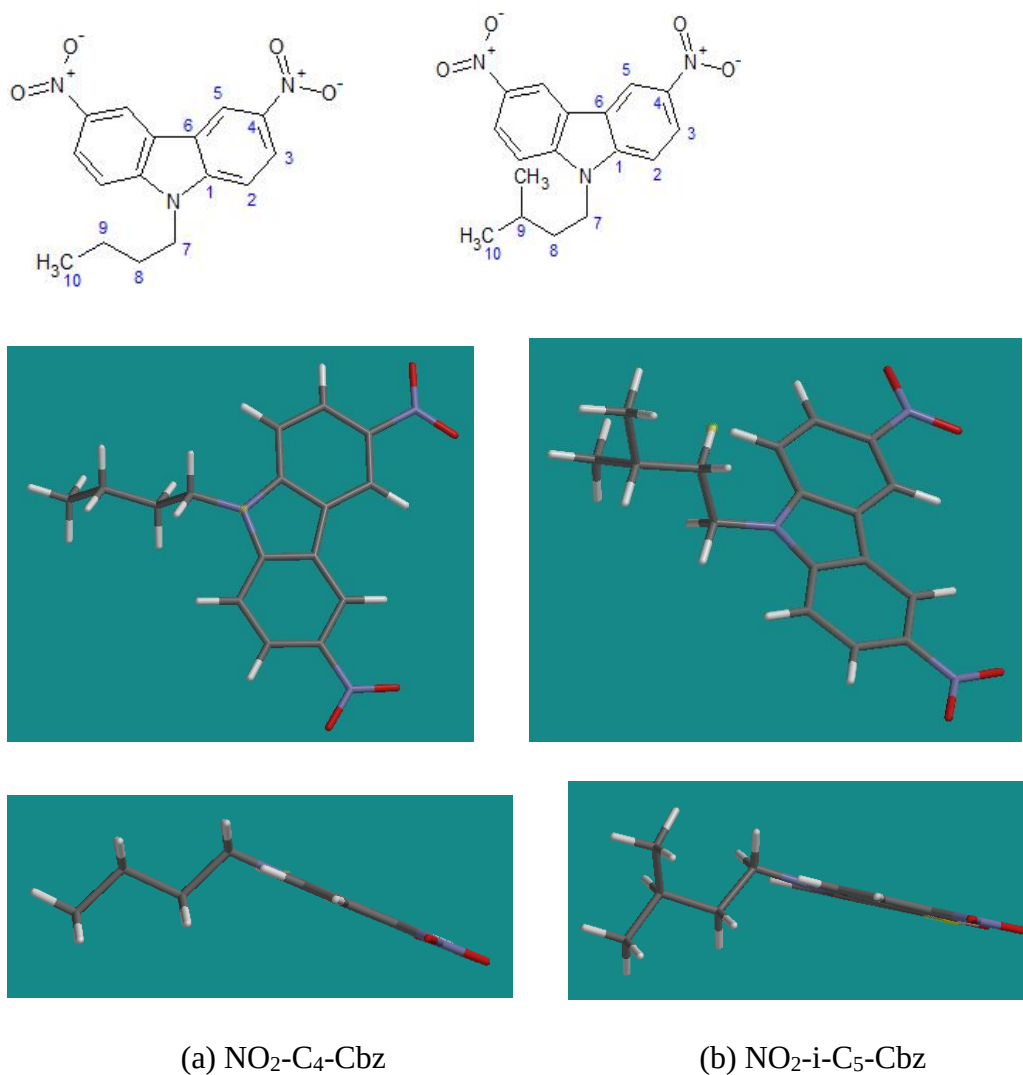
Iš kitų autorių tyrimų žinoma (4 pav.), kad karbazolo liuminescencijos maksimumas yra $\lambda = 413 - 477$ nm bangų ruože, o prie jo prijungus papildomas grupes liuminescencijos maksimumas pasislenka į $\lambda = 517 - 729$ nm bangų sritį [9]. Palyginus šio straipsnio duomenis su mūsų eksperimento metu atliktų matavimų rezultatais, PL spektre matyti, kad medžiagos liuminescuoja $\lambda = 550 - 660$ nm bangų ruože.

Visos tirtos medžiagos buvo tirpintos THF ir CHF skirtingo poliškumo tirpikliuose [21], todėl buvo galima įvertinti jų įtaką liuminescencijai (didėjant poliškumui didėja PL spektrų raudonasis poslinkis [10]): THF ($D = 1,75$), o CHF ($D = 1,04$) skirtingas poliškumas nedaro įtakos tirpalų PL spektruose.

13 ir 18 medžiagų cheminėje formulėje prie karbazolo prijungtas benzonitrilas, o 12, 15 ir 19 - bromobenzenas. Gauta, kad šių junginių optinis tarpas priklauso tik prie karbazolo 9 – osios padėties prijungtos alkil grupės grandinės ilgio. Galima daryti prielaidą, kad nei benzonitrilas, nei bromobenzenas netrukdo molekulėms susipakuoti. Kuo ilgesnė uodega, tuo didesnis optinis tarpas.

14 ir 20 medžiagų atveju prie karbazolo per benzonitrilą prijungtos šoninės alkil grupės $OC_{16}H_{33}$, o prie karbazolo 9 – osios padėties, skirtingo ilgio amino grupės (C_2 ir C_8 atitinkamai). Panaši yra ir 11 bei 17 medžiagų cheminė sandara tik prie benzonitrilo vietoje alkil grupių prijungtas NO_2 radikalas. Šių medžiagų optinis tarpas nebepriklauso nuo centrinės amino ilgio, todėl galėtume daryti prielaidą, kad tiek šoninės alkil grupės $OC_{16}H_{33}$, tiek NO_2 trukdo molekulėms susipakuoti, todėl centre prijungtos amino grandinės ilgis nebedaro įtakos optiniam tarpui.

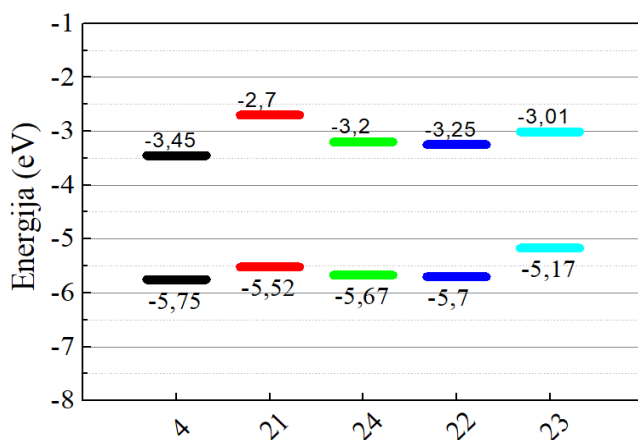
Iš fotoluminescencijos spektrų matyti, kad iš kiekvienos funkcinės grupės išsiskiria viena medžiaga, kurios cheminė formulė skiriasi tuo, kad prie karbazolo 9 – osios padėties prijungta amino molekulė su išsišakojusiu galu, kitaip dar vadinamas – molekulės erdvinio faktoriumi (4, 21 - 24 medžiagos), kuris lemia šių medžiagų erdvinę struktūrą, kuri gali nulemti netvarkingą molekulių pakavimąsi. 30 pav. parodyta, kaip skiriasi medžiagų struktūros vaizdas, kai medžiaga neturi erdvinio faktoriaus (a) ir kai turi (b).



30 pav. 3 medžiagos cheminė formulė ir struktūros vaizdas (a);

4 medžiagos cheminė formulė ir struktūros vaizdas (b).

Panagrinėjus energetines diagramas, taip pat matyti 4, 21 – 24 medžiagų išskirtinumas iš savo funkcinės grupės. Medžiagų struktūrų erdvinis faktorius sumažina HOMO - LUMO energijų skirtumo vertes, nepriklausomai, kad jos turi ilgas amino grandinėles (31 pav.).



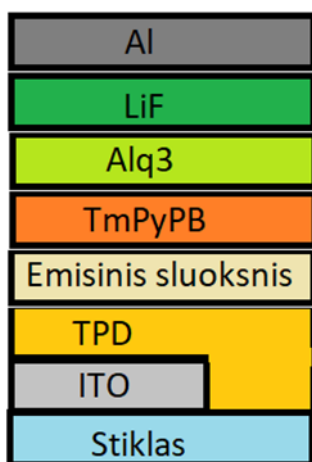
31 pav. 4, 21-24 medžiagų HOMO ir LUMO energijų vertės.

Kaip matyti iš 31 pav., kuo junginio amino grandinės ilgis didesnis, tuo HOMO yra žemiau (energijos lygmens absoliuti vertė padidėja). Be to, šiuo atveju bromo ar azoto prijungimas prie chinolino nedaro didelės įtakos optiniam tarpui. Liminescencijos spektre maksimumo padėtis irgi nesiskiria.

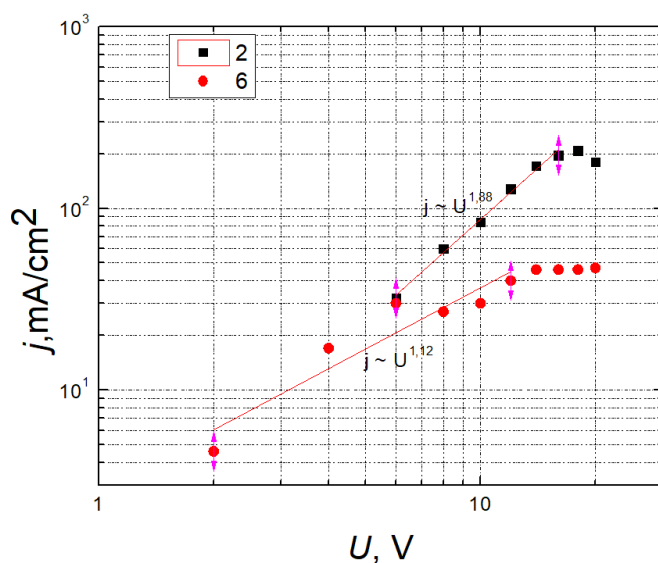
Apibendrinant tyrimų rezultatus galima būtų daryti išvadas:

1. Kai prie karbazolo molekulės prijungti benzonitrilas ar bromobenzenas, HOMO – LUMO energijų skirtumas išauga.
2. Šifo bazėse didėja HOMO lygmens energijos vertė didėjant amino grupės ilgiui.
3. Junginiuose su NO₂ grupe, ilgėjant amino uodegoms, draudžiamas tarpas didėja, o HOMO energijos vertė nekinta (16 pav.). Amino grupių ilgėjimas galėtų pagerina susipakavimą.

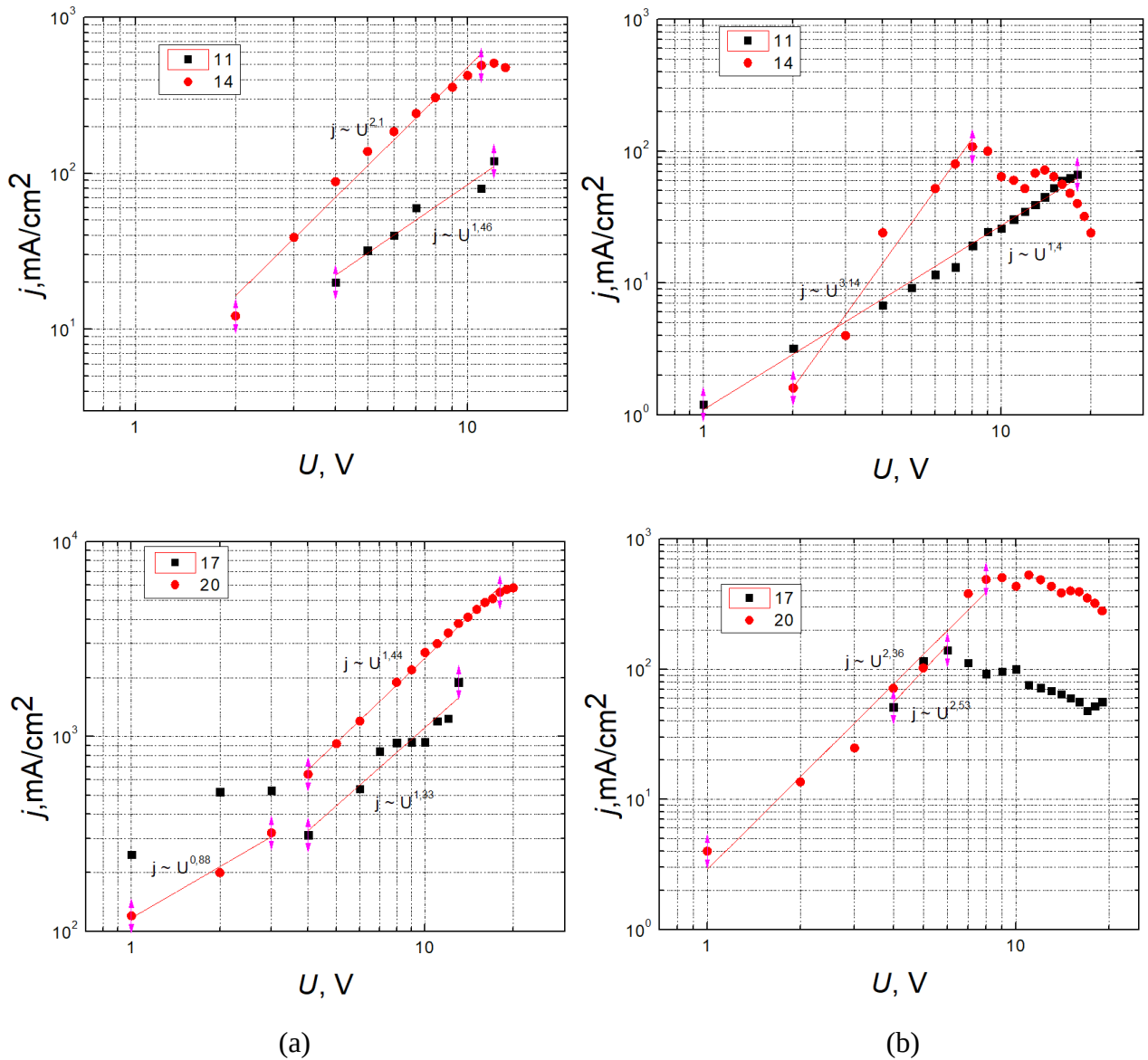
TPD sluoksnis, tarnaujantis kaip skylių pernašos sluoksnis būtinas gaminant šviestukus (skylių injekcinis, aptartas OLED struktūroje 4 psl.), todėl būtina buvo ištirti ar ant užgarinto TPD sluoksnio užliejus tiriamas medžiagas, kurios tirpintos tetrahidrofurane arba chloroforme, TPD neištirpsta. Padarius eksperimentą pastebėta, kad TPD tirpsta šiuose tirpikliuose. Tai reiškia, kad užliejus ant TPD emisinės medžiagos tirpalą THF arba CHF, ištirpdysime TPD. Tačiau vis tiek buvo pabandyta suformuoti OLED sandarą ir išsiaiškinti ar susimaišius TPD ir emisiniam sluoksniui, galime gauti EL. Pirmiausia OLED sandara (32pav.) išbandyta su pirmosios funkcinės grupės medžiagomis (pasirinktos dvi). Išmatuota suformuotos sandaros VACH (33 pav.). Nors viršijus 11V buvo stebimas srovės mažėjimas, kuris galėtų būti susietas su krūvininkų rekombinacija dėl elektroluminescencijos, tačiau užregistruoti švytėjimo nepavyko.



32 pav. . OLED sandara formuota šiame darbe.



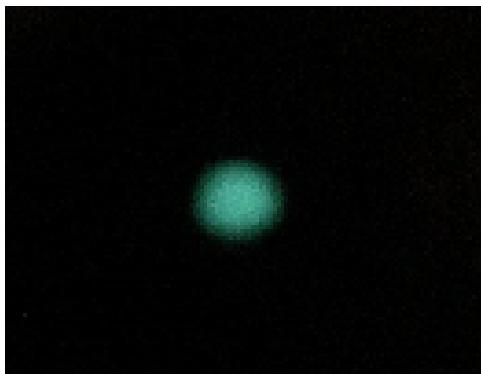
33 pav. Pirmos funkcinės grupės 2 ir 6 medžiagų VACH.



34 pav. (a) OLED struktūros VACH, (b) OLED struktūros VACH be TPD sluoksnio.

Taip pat iš Šifo bazių išsirinktos 4 medžiagos (11, 14, 17, 20), iš kurių suformuotos OLED struktūros ir išmatuotos VACH (34 pav. (a)). Kadangi elektroluminescencijos nestebėjome, galime daryti prielaidą, kad OLED struktūra buvo visiškai suardyta TPD susimaišius su emisinėmis medžiagomis tirpdintomis THF arba CHF. Todėl buvo pabandyta formuoti struktūrą be TPD sluoksnio. Išmatuota VACH (34 pav. (b)), iš kurių matyti, kad tiek su TPD, tiek ir be TPD sandarų $j \sim U^n$, kur $n > 1$, kas rodytų krūvininkų injekciją į sandarą, tačiau tik dariniuose su 11, 17 ir 20 medžiagomis be TPD. Viršijus 7 V, sandarose be TPD stebimas srovės tankio mažėjimas didėjant įtampai ant darinių elektrodų. Iš vienos pusės tai rodytų, kad sandaroje prasidėjo elektroluminescencija, nes buvo stebimas vienodas, žalsvai mėlynas švytėjimas visuose bandiniuose su skirtingomis emisinėmis medžiagomis. Todėl buvo padaryta prielaida, kad stebimas Alq₃ švytėjimas (35 pav.). Iš kitos pusės, kartojant to paties elektrodo voltamperinės charakteristikos

matavimą srovė netekėjo. Taigi, srovės tankio mažėjimas vyko dėl sandaros varžos didėjimo jai įstant.



35 pav. Alq₃ švytėjimas OLED struktūroje be TPD sluoksnio.

Taip pat pasinaudojus CELIV metodu išmatuoti pagamintų struktūrų storiai be TPD (8 lentelė).

8 lentelė. Bandinių storiai.

Emisinė medžiaga	Viso bandinio storis
11. ITO/ŠB NH ₂ -C10-Cbz-p-NO ₂ -CHO-C ₆ H ₄ /TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al	167 nm
14. ITO/ŠB NH ₂ -C2-Cbz-p-OC16H33-C ₆ H ₄ -CHO/ TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al	274 nm
17. ITO/ŠB NH ₂ -C8-Cbz-p-NO ₂ -CHO-C ₆ H ₄ / TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al	137 nm
20. ITO/ŠB NH ₂ -C8-Cbz-p-OC16H33-C ₆ H ₄ -CHO/ TmPyPB/Alq ₃ /LiF/Al	171 nm

REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Pagaminti junginių su karbazolu (24 junginiai) tirpalai bei sluoksniai ir išmatuotos jų šviesos sugerties, fotoluminescencijos spektrinės charakteristikos bei jonizacijos potencialai, iš kurių nustatyti HOMO ir LUMO energijos lygmenys.
2. Nustatyta, kad tirpiklių poliškumas nedaro įtakos tirpalų fotoluminescencijos spektrams, nes nestebėtas PL spektrų raudonasis poslinkis.
3. Kai prie karbazolo molekulės prijungti benzonitrilas ar bromobenzenas, HOMO – LUMO energijų skirtumas išauga.
4. Šifo bazėse didėja HOMO lygmens energijos vertė didėjant amino grupės ilgiui.
5. Junginiuose su NO₂ grupe, ilgėjant amino uodegoms, draudžiamas tarpas didėja, o HOMO energijos vertė nekinta (16 pav.). Amino grupių ilgėjimas galėtų pagerina molekulių susipakavimą.
6. Suformuoti OLED, kuriuose emisinis sluoksnis buvo tirtos medžiagos, tačiau šių medžiagų elektroluminescencija nebuvo stebėta.

SANTRAUKA

Karbazolo darinių savybių tyrimas.

Justina Anulytė

Šio darbo tikslas yra ištirti karbazolo junginių su įvairiomis šakomis tirpalų ir sluoksnių optines ir optoelektrines savybes. Šias medžiagas termiškai garinant vakuume, jos suyra, nes atskyla ilgos, prie karbazolo fragmento prijungtos, amino grupės. Tyrimas atliktas su THF ir CHF tirpalais ir iš jų lietais sluoksniais.

Pagaminti junginių su karbazolu (24 junginiai) tirpalai bei sluoksniai ir išmatuotos jų šviesos sugerties, fotoluminescencijos spektrinės charakteristikos bei jonizacijos potencialai, iš kurių nustatyti HOMO ir LUMO energijos lygmenys. Nustatyta, kad tirpiklių poliškumas nedaro įtakos tirpalų fotoluminescencijos spektrams. Kai prie karbazolo molekulės prijungti benzonitrilas ar bromobenzenas, HOMO – LUMO energijų skirtumas išauga. Šifo bazėse didėja HOMO lygmens energijos vertė didėjant amino grupės ilgiui. Junginiuose su NO₂ grupe, ilgėjant amino uodegoms, draudžiamas tarpas didėja, o HOMO energijos vertė nekinta. Amino grupių ilgėjimas galėtų pagerina molekulių susipakavimą. Suformuotos OLED struktūros, kurių emisinis sluoksnis karbazolo junginiai, išmatuotos V_{Ch}. Pagamintų šviestukų elektroluminescencijos išmatuoti nepavyko.

SUMMARY

Properties of carbazole derivatives.

Justina Anulytė

The aim of this work is to investigate optical and electrical properties of various carbazole derivatives. When thermally evaporated these materials decompose due to break of the complex amino branch near the carbazole fragment. The study was carried out with the THF and CHF solutions and films.

Absorption and fluorescence spectra of 24 various carbazole compound solutions and films were recorded and the ionization potentials of the derivatives were measured to determine HOMO and LUMO energy levels. The polarity of solvents do not influences the materials because there were no polarity related red shift of the photoluminescence spectra. Carbazole derivatives with benzonitrile or bromobenzene substituents exhibits larger HOMO – LUMO energy gap. With the increasing length of amino group, the HOMO level of the SHIFS bases increases. NO₂ group worsens the packing of the carbazole compound molecules; with increasing length of amino substituent the optical band gap of the compounds increases however the energy of HOMO levels do not changes. The increase of the length of the amino substituent increases the packing of the molecules. OLEDs employing carbazole compounds as the emissive layer were fabricated and the voltage – current characteristics were studied. The electroluminescence of OLEDs were not recorded.

LITERATŪRA

- [1] J. Anulytė, baigiamųjų studijų kursinis darbas, *Lantanoidų kompleksų su organiniais ligandais elektrinių ir fotoelektrinių savybių tyrimas*, (2018), 29 p.
- [2] S.Juršėnas *Organiniai puslaidininkiai*, Vilnius (2008), (1-20)p. 52
- [3] S.Juršėnas *Organinės optoelektronikos prietaisai*, Vilnius: Progretus (2008), 174p.
- [4] Andre Moliton *Optoelectronics of Molecules and Polymers*, Springer (2006), 195-197p.
- [5] Hong Jianga, Wen-Jin Zhanga, Peng-Hui Lia, Jian Wangb, Chang-Zhi Donga, Kun Zhanga, Hui-Xiong Chena, Zhi-Yun Dua, *Synthesis and biological evaluation of novel carbazole-rhodanine conjugates as topoisomerase II inhibitors*, (2018), 1-4p.
- [6] Lianlian Yang, Weiju Zhu, Min Fang, Qing Zhang, Cun Li, *A new carbazole-based Schiff-base as fluorescent chemosensor for selective detection of Fe³⁺ and Cu²⁺*, (2013), 186-192p.
- [7] Dongcai Guo n, Panliang Wu, Hui Tan, Long Xia, Wenhui Zhou, *Synthesis and luminescence properties of novel 4-(N-carbazole methyl) benzoyl hydrazone Schiff bases*, (2011), 1272-1276p.
- [8] Shuxu Yang, Dinghui Guan, Minxin Yang, Jinchang Tian, Wenyi Chu, ZhiZhong Sun, *Synthesis and characterization of novel butterfly-shaped aryl-substituted indolo[2,3-a]carbazole derivatives*, (2015), 2223-2227p.
- [9] Baki Çiçek, Ümit Çalı, Mustafa Tavaslı, Remziye Tülek, Ali Teke, *Synthesis and optical characterization of novel carbazole Schiff bases*, (2018), 42-47p.
- [10] Yuxuan Hu, Jing Zhang, Zheng Li, Xiaoyan Wang, Jun Yin, Sheng Hua Liu, *Novel scorpion-like carbazole derivatives: Synthesis, characterization, mechanochromism and aggregation-induced emission*, (2018), 165-172p.
- [11] Huixia Xu, Peng Sun, Kexiang Wang, Xiaolin Zhang, Jingkun Ren, Tingting Yang, Xinwen Zhang, Yuying Hao, Hua Wang, Bingshe Xu, Wai-Yeung Wong, *Solution-processed blue and blue-green phosphorescent organic light-emitting devices using iridium(III) complexes based on 9-(6-(4phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)hexyl)-9H-carbazole ligand*, (2016), 148-154p.
- [12] E. Lee. Simulation of the thin-film thickness distribution for an OLED thermal evaporation process. *Vacuum* 83 (2009): 848 – 852.
- [13] Morteza Eslamian , Firuze Soltani-Kordshuli, *Journal of Coatings Technology and Research (JCTR) Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films*, (2017).
- [14] Kourosh Kalantar-Zadeh, Benjamin Fry *Nanotechnology-Enabled Sensors*, Springer (2008), 184p.
- [15] [G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, J. Kočka. Extraction Current Transients: Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon. *Physical Review Letters* 84 (21), (2000): 4946 – 4949.
- [16] Bert Voigtlander *Scanning Probe Microscopy, Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*, Springer (2015), 7-10, 181-182p.

- [17] M. Arivazhagana, S. Jeyavijayan, *Vibrational spectroscopic, first-order hyperpolarizability and HOMO, LUMO studies of 1,2-dichloro-4-nitrobenzene based on Hartree–Fock and DFT calculations*, (2011), 379-380p.
- [18] C.Ronda. *Electroluminescence*, Germany: Wiley–WCH (2008), 24 – 36, 192 – 197p.
- [19] R.Tomašiūnas *Šiuolaikinės mikroskopijos metodai medžiagotyrai*, Vilnius, (2008) ProgreTus, 36-39p.
- [20] E.Miyamoto, Y.Yamaguchi, M.Yokoyama, *Ionization Potential of Organic Pigment Film by Photoelectron Emission, Electrophotography*, (1989) 28, 364-370p.
- [21] D. R. Lide, *Handbook of Organic Solvents, Handbook of Data of Organic Compounds Series* (CRC Press, Florida, (1994).