

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

VIKTORIJA MIMAITĖ

**KARBAZOLO IR TRIFENILAMINO DARINIŲ, SKIRTŲ
OPTOELEKTRONIKOS PRIETAISAMS, EKSPERIMENTINIS IR
TEORINIS TYRIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (08T)

2016, Kaunas

Disertacija rengta 2011-2016 metais Kauno technologijos universiteto, Cheminės technologijos fakultete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, 08T).

Moksliniai konsultantai:

Dr. Jolita OSTRAUSKAITĖ (Kauno technologijos universitetas, Fiziniai mokslai, Chemija, 03P);

Dr. Gjergji SINI (Sergi Pontuaz universitetas, Fiziniai mokslai, Chemija, 03P).

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, 08T) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, 08T);

Prof. habil. dr. Saulius Antanas JURŠĖNAS (Vilniaus universitetas, Fiziniai mokslai, Fizika, 02P);

Prof. dr. Šarūnas MEŠKINIS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, 08T);

Dr. Almantas PIVRIKAS (Murdocho universitetas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, 08T).

Redagavo: Virginija STANKEVIČIENĖ

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2016 m. birželio 23 d. 11 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2016 m. gegužės 23 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

IVADAS

Organinė optoelektronika yra sparčiai besiplėtojanti tyrinėjimų sritis, apimanti tokias mokslo šakas: chemiją, fiziką, medžiagų mokslą ir inžineriją. Optoelektronikos prietaisai, kaip organiniai šviesos diodai (toliau – OLED) ir organiniai fotovoltiniai elementai (toliau – OPV), dėl patrauklių savybių sudomino daugelį mokslininkų ir pramoninkų. OLED technologija yra labai svarbi pažangių plokščiųjų ekranų ir apšvietimo prietaisų gavimui. Šiuo metu plačiai tyrinėjami fosforescuojantys šviesos diodai (toliau – PHOLED) dėl didesnio efektyvumo, kuris pasiekiamas prietaisų struktūrose naudojant medžiagas, spinduliuojančias šviesą iš tripletinės sužadintos būsenos. Šio tipo prietaisų emisiniame sluoksnyje naudojamos organinės matricos su tauriųjų metalų emitteriu. OPV yra svarbūs kaip nekenksmingas aplinkai elektros gavimo būdas. Dažikliu sensibilizuoti saulės elementai (toliau – DSSC) yra patrauklūs dėl nesudėtingos gamybos technologijos ir nedidelės kainos. Šiuose prietaisuose naudojami organiniai dažikliai, kuriuose donoriniai ir akceptoriniai segmentai sujungti konjuguotu π elektronų fragmentu.

Siekama sukurti medžiagas, kurios užtikrintų geras optoelektronikos prietaisų charakteristikas, jų stabilumą ir veikimo ilgumą. Karbazolil- ir trifenilaminofragmentai yra gerai žinomi ir plačiai naudojami. Juose krūvininkai juda konjuguota π elektronų sistema. Skirtingiems prietaisams reikia skirtingų savybių rinkiniu pasižyminčių elektroaktyvių medžiagų. Prie karbazolo ir trifenilamino prijungus įvairius pakaitus ar grupes, galima tikslingai keisti puslaidininkų savybes. DSSC dažikliuose pailginus konjuguotą dvigubųjų ryšių tiltelį, tarp donorinio ir akceptorinio fragmentų, pasiekiamas didesnis prietaiso našumas. Tuo metu, PHOLED efektyvumas gali būti pagerinamas, matricos junginiuose sumažinus π elektronų konjugaciją.

Pasiekta pažanga gerinant prietaisų parametrus rodo, kad visos galimybės nėra išnaudotos. Patikimų teorijų, kurios leistų prognozuoti, optimaliu savybių deriniu pasižyminčių organinių puslaidininkų struktūras, trūksta. Efektyvių organinių puslaidininkų paiešką palengvina sisteminga informacija apie jų savybių ir struktūros savitarpio priklausomybę. Siekiant įvertinti šią priklausomybę yra sintetinami panašios cheminės struktūros junginiai, besiskiriantys tam tikru požymiu, pavyzdžiui pakaitų pobūdžiu, jų kiekiu, padėtimi molekulėje.

Šio **darbo tikslas** – mažamolekulių karbazolo ir trifenilamino darinių, skirtų optoelektronikos prietaisams, sintezė ir tyrimas.

Siekiant įvykdyti darbo tikslą buvo išskelti tokie **uždaviniai**:

- Susintetinti cianogrupes turinčius karbazolo darinius, skirtus dažikliu sensibilizuotiems saulės elementams.
- Susintetinti karbazolo darinius, turinčius imidazolo fragmentus.

- Susintetinti skyles pernešančius trifenilamino darinius.
- Ištirti susintetintų junginių savybes eksperimentiniais ir teoriniais metodais.
- Įvertinti tiriamųjų junginių pritaikymo optoelektronikos prietaisuose galimybes.

Disertacijos pagrindiniai **ginamieji teiginiai**:

- Konjuguotas π elektronų tiltelis tarp karbazolo fragmento ir cianogrupių dažiklių molekulėse pagerina dažikliais sensibilizuotų saulės elementų našumą.
- Karbazolo ir imidazolo dariniai, turintys donorinių ir akceptorinių grupių, pasižymi bipoline krūvininkų pernaša.
- Trifenilamino hidrazonai ir trifenilamino dariniai sudaro molekulinis stiklus ir pasižymi geromis skylių pernašos savybėmis.
- Metoksi- ir metilgrupių formuojami vandeniliniai ryšiai lemia geresnes trifenilamino darinių skylių pernašos savybes.

Darbo naujumas. Nauji trifenilamino ir karbazolo organiniai puslaidininkiai buvo susintetinti, apibūdinti ir ištirtos jų terminės, fotofizikinės, elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės. Remiantis kvantinės chemijos skaičiavimais buvo interpretuota susintetintų junginių struktūros pokyčio įtaka jų savybėms.

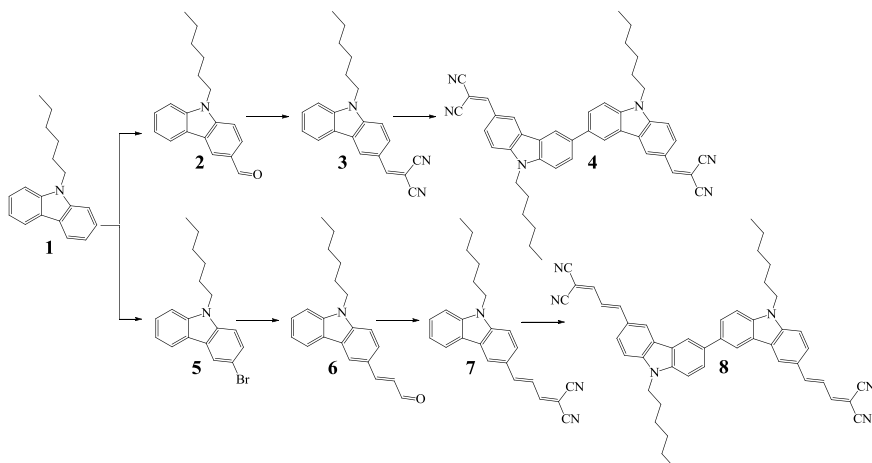
Darbo praktinė vertė. Išsamus susintetintų junginių savybių tyrimas parodė, kad medžiagos gali būti pritaikytos organiniuose optoelektronikos prietaisuose, tokiuose kaip saulės elementuose ir šviesos dioduose. Susintetintas trifenilamino hidrazonas buvo išbandytas skyles pernešančio sluoksnio formavimui dažikliu sensibilizuotu saulės elemento struktūroje. Karbazolo-imidazolo dariniai buvo panaudoti fosforescuojančių šviesos diodų struktūrose kaip matricos iridžio kompleksų emiteriai.

Autoriaus indėlis. Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino organinius puslaidininkius, aprašytus disertacijos 4 skyriuje. Susintetintų junginių kvantinės chemijos skaičiavimai ji atliko padedant moksliniam konsultantui Gjergji Sini iš *Sergi Pontuaz* universiteto. Infraraudonosios spektroskopijos, absorbcijos, ciklinės voltamperometrijos ir lydymosi temperatūros matavimus autorė vykdė padedant atitinkamiems specialistams. Junginių struktūros, terminių savybių, krūvininkų pernašos, jonizacijos potencialo matavimus ir fosforescuojančių šviesos diodų charakterizavimą atliko *Kauno technologijos* universiteto, *Polimerų chemijos ir technologijos* katedros tyrėjai. Dažikliu sensibilizuotus saulės elementus suformavo ir ištyrė Mindaugas Juozapavičius su mokslininkais iš *Imperatoriškosios Londono kolegijos*.

1. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

1.1. Karbazolo dariniai su cianogrupėmis

Dažnai organiniuose dažikliuose kaip akceptorinė grupė yra naudojamas cianoakrilo rūgšties fragmentas. Akrilo rūgštis, reaguodama su titano dioksido (toliau – TiO₂) nanodalelėmis, užtikrina cheminį ryšį tarp dažiklio ir *n*-puslaidininkio. Naujausi tyrimai atskleidė, kad dažiklio ir TiO₂ kompleksą gali sudaryti ir cianogrupė, kuri nukleofilinės reakcijos metu reaguoja su TiO₂ paviršiuje esančiomis hidroksigrupėmis [1,2,3]. Mokslinės literatūros apie šio tipo dažiklius nėra daug. Todėl buvo nuspręsta susintetinti karbazolo darinius su dviem ir keturiom akceptorinėmis cianogrupėmis, kurios su donoriniu fragmentu būtų susietos konjuguotų dvigubųjų ryšių tilteliu.



1 schema. Cianogrupes turinčių karbazolo darinių sintezė

Cianogrupes turinčių karbazolo darinių sintezės eiga pavaizduota **1 scheme**je. Susintetinti dažikliai **3, 4** skiriasi nuo **7, 8** konjuguotų dvigubųjų ryšių sistemos tarp karbazolil- ir cianogrupių ilgiu. Junginys **1** buvo naudojamas aldehido **2** sintezei *Vilsmeierio-Haacko* metodu [4] ir karbazolo brominimui gaunant darinį **5**. Paladžio katalizuojamoje reakcijoje [5] junginiui **5** reaguojant su akroleino dietilacetaliu buvo susintetintas junginys **6**. Gauti aldehaidai **2** ir **6** reagavo su malononitriilu susidarant junginiams **3** ir **7**. Karbazolo dimerai **4** ir **8** buvo susintetinti iš junginių **3** ir **7** reakcijoje dalyvaujant geležies trichloridui [6].

1.1.1. Terminės savybės

Šiluminio poveikio sukelti dažiklių **3, 4** ir **7, 8** morfologiniai ir faziniai virsmai ištirti *diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos* (toliau – DSK) metodu

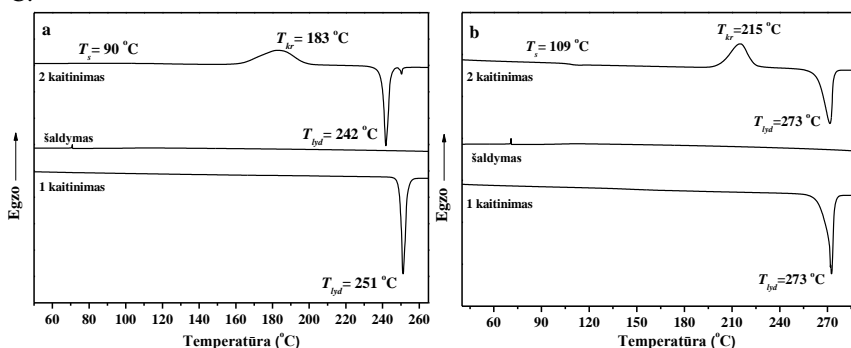
azoto aplinkoje. Nustatytos lydymosi (T_{lyd}), stiklėjimo (T_s) ir kristalizacijos (T_{kr}) temperatūros pateiktos **1 lentelėje**.

1 lentelė. Karbazolo darinų **3**, **4** ir **7**, **8** terminės charakteristikos

Junginys	T_{lyd}	T_s	T_{kr}
3	122	-	52
4	251, 242 ^a	90	183
7	128	18	94
8	273	109	215

^a nustatyta iš antro kaitinimo kreivės.

Junginiai **3**, **4** ir **7**, **8** buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos, todėl pirmojo kaitinimo metu, DSK kreivėje užfiksuotas endoterminis lydymosi signalas. Dažikliai **3** ir **7**, turintys vieną karbazolo fragmentą, nesudaro molekulių stiklų, jų stiklėjimo temperatūros yra žemesnės nei kambario temperatūra. Antrojo kaitinimo metu užfiksuota junginio **3** kristalizacija ties 52 °C, o darinio **7** – ties 94 °C.



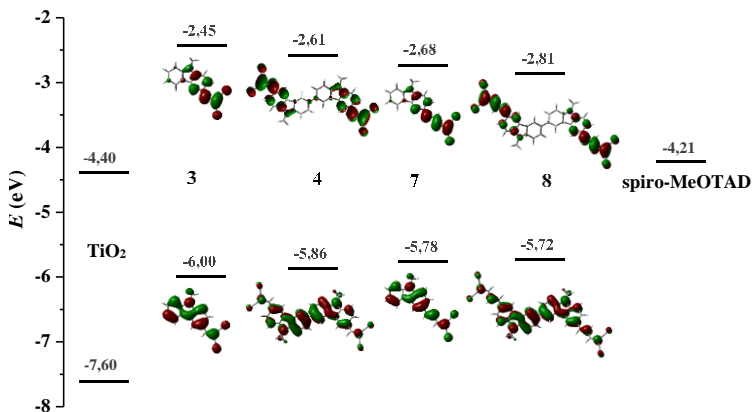
1 pav. Junginių **4** (a) ir **8** (b) DSK kreivės

Dažiklių **4** ir **8** atveju, morfologinių ir fazinių virsmų temperatūros yra daug aukštesnės (**1a** ir **1b pav.**). Pirmojo kaitinimo metu junginių **4** ir **8** T_{lyd} atitinkamai fiksuojama ties 251 °C ir 273 °C. Šaldymo metu stebimas tik virsmas skystistiklas. Antrojo kaitinimo metu dažiklių **4** ir **8** DSK kreivėse užfiksuoti stiklėjimo signalai. Tolesnio kaitinimo metu buvo stebima dažiklių kristalizacija ir lydymasis. DSK kreivės atskleidė, kad darinys **4** yra linkęs sudaryti skirtingos struktūros kristalus. Antrojo kaitinimo metu užfiksuota žemesnė T_{lyd} , negu pirmojo DSK ciklo metu.

1.1.2. Molekulinės orbitalės

Junginių **3**, **4** ir **7**, **8** optimizuotų struktūrų aukščiausių užimtų (toliau – HOMO) ir žemiausių laisvų (toliau – LUMO) molekulių orbitalių energijų vertės

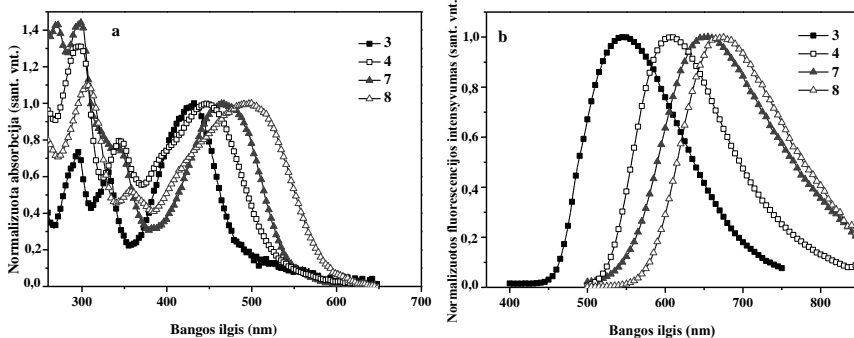
pateiktos **2 pav.** Elektronų tankis HOMO lygmenyje yra pasiskirstęs per visą molekulių ilgi. Tuo metu LUMO lygmenyje elektronai yra labiau lokalizuoti akceptorinėse grupėse bei konjuguotų dvigubųjų ryšių tilteliuose, mažesnę jų dalį pasiskirsčiusi karbazolo fragmentuose. Junginių **3**, **4** ir **7**, **8** LUMO energijos yra intervale nuo -2,81 eV iki -2,45 eV, o HOMO energijos išsidėsto nuo -6,00 eV iki -5,72 eV. DSSC struktūroje dažiklio LUMO lygmuo privalo būti aukščiau *n*-puslaidininkio laidumo juostos, o HOMO lygmuo – žemiau skyles pernešančios medžiagos jonizacijos potencialo vertės (žr. **2 pav.**).



2 pav. DSSC komponentų energetinių lygmenų diagrama ir junginių **3**, **4** ir **7**, **8** molekulinės orbitalės (B3LYP/6-31G(d,p))

1.1.3. Optinės savybės

Junginių **3**, **4** ir **7**, **8** sluoksnių absorbcijos spektrai yra pavaizduoti **3a pav.**



3 pav. Junginių **3**, **4** ir **7**, **8** sluoksnių absorbcijos (a) ir nuostoviosios fluorescencijos emisijos (b) spektrai ($\lambda_{stuz} = 330$ nm)

Junginių teorinės ir eksperimentinės optinės charakteristikos pateiktos **2 lentelėje**. Dažiklių **3, 4 ir 7, 8** struktūra užtikrina šviesos absorbciją matomoje spektro dalyje iki 650 nm. Mažiausios energijos absorbcijos juostos esančios intervale 432–499 nm charakterizuoja elektronų šuolius iš HOMO į LUMO. Šios absorbcijos juostos yra susijusios su intramolekuline krūvio pernaša tarp donorinio karbazolo fragmento ir akceptorinių cianogrupių. Junginių **7 ir 8**, turinčių išplėstą π elektronų sistemą, mažiausios energijos absorbcijos juostos yra pasislinkusios į ilgesnių bangų pusę dažiklių **3 ir 4** absorbcijos juostų atžvilgiu.

2 lentelė. Junginių **3, 4 ir 7, 8** optinės charakteristikos

Junginys	Elektronų šuolis	λ^a , nm	Elektronų šuolių pobūdis (%)	λ_{ab}^b , nm	λ_{fl}^c , nm	E_g^d , eV
3	$S_0 \rightarrow S_1$	374	H→L (79 %)	432	546	3,55
4	$S_0 \rightarrow S_1$	425	H→L (97 %)	446	607	3,25
7	$S_0 \rightarrow S_1$	410	H→L (91 %)	468	652	3,10
8	$S_0 \rightarrow S_1$	471	H→L (97 %)	499	673	2,91

^a teorinis žemiausios energijos absorbcijos juostos bangos ilgis; ^b eksperimentinis žemiausios energijos absorbcijos juostos bangos ilgis; ^c eksperimentinis fluorescencijos emisijos maksimumo bangos ilgis; ^d teorinis draustinės juostos plotis.

Junginių **4 ir 7** absorbcijos juostų padėtis eksperimentiniame ir teoriniame spektruose skiriasi. Dažiklio **7** poslinkį absorbcijos spektre galima paaiškinti draustinės juostos pločio (E_g) įtaka. Apskaičiuotos teorinės E_g vertės junginiams **3, 4, 7 ir 8** yra atitinkamai 3,55 eV; 3,25 eV; 3,10 eV ir 2,91 eV. Mažesnis junginio **7** draustinės juostos plotis nei darinio **4** sąlygoja dažiklio **7** mažiausios energijos juostos batochrominį poslinkį.

Junginių **3, 4 ir 7, 8** sluoksnių fluorescencijos emisijos spektrai pavaizduoti **3b pav.** Dažiklių fluorescencijos emisijos maksimumo bangos ilgiai išsidėsto intervale nuo 546 nm iki 673 nm.

1.1.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Junginių **3, 4 ir 7, 8** dichlormetano tirpalai ištirti *ciklinės voltamperometrijos* (toliau – CV) metodu, rezultatai pateikti **3 lentelėje**.

3 lentelė. Junginių **3, 4 ir 7, 8** giminingumo elektronui, HOMO/LUMO energijų ir jonizacijos potencialų vertės

Junginys	EA_{CV}^a , eV	IP_{CV}^a , eV	LUMO ^b , eV	HOMO ^b , eV	IP^b , eV	IP_{PE}^c , eV
3	3,03	5,69	-2,45	-6,00	7,37	5,80
4	3,12	5,43	-2,61	-5,86	6,80	5,50
7	3,29	5,57	-2,68	-5,78	7,01	5,63
8	3,33	5,38	-2,81	-5,72	6,60	5,25

^a nustatyta CV metodu; ^b teoriškai apskaičiuota naudojant B3LYP/6-31G(d,p); ^c išmatuota elektronų fotoemisijos metodu.

Apskaičiuotos giminingumo elektronui (EA_{CV}) ir jonizacijos potencialo (IP_{CV}) reikšmės. Susintetinti dažikliai pasižymi negrįžtama cianogrupių redukcija ir kvazi-grįžtama karbazolo fragmentų oksidacija. Dažiklių EA_{CV} išsidėsto intervale 3,03–3,33 eV. Didžiausia EA_{CV} reikšmė būdinga junginiui **3**, mažiausia – dariniui **8**. Nustatytos IP_{CV} reikšmės yra nuo 5,38 eV iki 5,69 eV. Dimerai **4** ir **8** pasižymi mažesnėmis IP_{CV} vertėmis lyginant su junginių **3** ir **7** IP_{CV} . IP_{CV} ir IP_{PE} reikšmės, nustatytos skirtingais metodais, bei teoriškai apskaičiuotos IP ir $HOMO$ vertės (žr. **3 lentelė**) mažėja didėjant konjuguotajai π elektronų sistemai molekulėje (**3** > **7** > **4** > **8**).

1.1.5. Krūvio pernašos savybės

DSSC dažiklis yra sužadinas šviesos kvantu. Proceso metu elektronas iš dažiklio yra injektuojamas į n -puslaidininkio laidumo juostą. Vėliau dažiklis yra regeneruojamas elektronu iš skyles pernešančios medžiagos. Tarpmolekulinė krūvio pernaša, tarp skyles pernešančios medžiagos ir dažiklio, gali būti apibūdinama *Marcuso* teorema [7,8,9]:

$$k_{CT} = \frac{4\pi}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right); \quad (1)$$

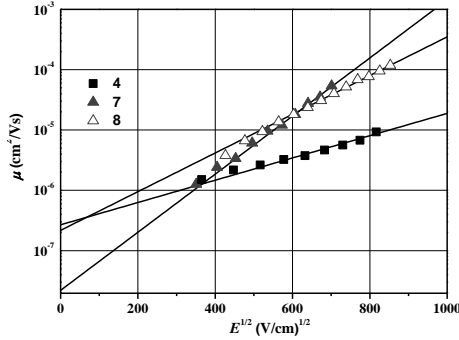
čia k_B – Bolcmano konstanta, h – Planko konstanta, T – temperatūra, ΔG° – laisvoji Gibso energija, ir λ – reorganizacijos energija. λ susideda iš dviejų komponentų λ_D ir λ_{HM} , kurie atitinkamai yra susiję su dažiklio ir skyles pernešančios medžiagos molekulių geometrijos pokyčiu vykstant krūvio pernašai. Mažesnė reorganizacijos energija lemia didesnę DSSC efektyvumą. Remiantis dažiklių struktūros pokyčiu tarp neutralios molekulės ir katijono, buvo paskaičiuotos λ_D reikšmės, kurios pateiktos **4 lentelėje**. Remiantis *Marcuso* teorema galima daryti prielaidą, kad dažiklis **3**, su mažiausia λ_D verte, bus sparčiau regeneruojamas elektronu iš skyles pernešančios medžiagos negu dažikliai **4**, **7** ir **8** su aukštesnėmis λ_D vertėmis.

4 lentelė. Junginių **3**, **4** ir **7**, **8** reorganizacijos energijos ir skylių dreifiniai judriai

Junginys	3	4	7	8
λ_D , eV	0,044	0,145	0,081	0,080
μ_h^a , cm ² /Vs	-	3,44×10 ⁻⁶	1,72×10 ⁻⁵	1,84×10 ⁻⁵

^a skylių dreifinis judris, esant elektros lauko stipriui 6,4×10⁵ cm²/Vs.

Dažiklių skylių dreifinis judris (μ_h) yra netiesiogiai susijęs su krūvio pernašos savybėmis DSSC. Junginių **4**, **7** ir **8** sluoksnių skylių dreifiniai judriai buvo ištirti *lėkio trukmės* (toliau – TOF) metodu (žr. **4 lentelė** ir **4 pav.**). Junginiams **7** ir **8** būdingos artimos skylių dreifinio judrio reikšmės 1,72×10⁻⁵ cm²/Vs ir 1,84×10⁻⁵ cm²/Vs, esant elektros lauko stipriui 6,4×10⁵ cm²/Vs. Tuo metu dažiklis **4** pasižymi prastesnėmis skylių pernašos savybėmis.



4 pav. Junginių 4, 7 ir 8 sluoksnių skylių dreifinio judrio priklausomybės nuo elektros lauko stiprio

Remiantis nustatytais λ_D ir μ_h reikšmėmis, galima teigti, kad junginiuose 7 ir 8 krūvio pernaša vyks sparčiau nei jų analoguose 3 ir 4. Taip pat DSSC, suformuotos iš dažiklių 7 ir 8, pasižymės didesniu energijos konversijos efektyvumu.

1.1.6. Fotovoltinės charakteristikos

DSSC energijos konversijos efektyvumas (η) priklauso nuo užpildos rodiklio (FF), atvirosios grandinės įtampos (V_{OC}), trumpojo jungimo srovės stiprio (J_{SC}) ir krintančios šviesos galios (I_S) [10]:

$$\eta = FF \frac{V_{OC} J_{SC}}{I_S} \quad (2)$$

Remiantis (3) formule, galima daryti prielaidą, kad DSSC našumas didės, didinant J_{SC} reikšmę, kuri yra aprašoma lygtimi [11]:

$$J_{SC} = e \int_{\lambda} LHE(\lambda) \phi_{inj}(\lambda) \eta_{coll} \eta_{reg} I_S(\lambda) d\lambda; \quad (3)$$

kur ϕ_{inj} – elektronų pernašos iš sužadinto dažiklio į n -puslaidininkį efektyvumas, o η_{reg} – dažiklio regeneracijos efektyvumas. ϕ_{inj} yra tiesiogiai proporcingas sužadinto dažiklio jonizacijos potencialo ir TiO_2 laidumo juostos krašto (-4,26 eV [12]) skirtumui (ΔG_{inj}). η_{reg} yra susijęs su dažiklio ir skyles pernešančios medžiagos jonizacijos potencialų skirtumu (ΔG_{reg}).

ΔG_{inj} ir ΔG_{reg} reikšmės (žr. 5 lentelė), susintetintiems dažikliams, apskaičiuotos pagal formules:

$$\Delta G_{inj} = IP_{PE}^* - 4,26, \quad (4)$$

Sužadinto dažiklio jonizacijos potencialas (IP_{PE}^*) buvo nustatytas taikant formulę:

$$IP_{PE}^* = IP_{PE} - \lambda_{ab} \quad (5)$$

Skaičiuojant ΔG_{reg} , kaip skyles pernešanti medžiaga, buvo pasirinktas 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas (toliau – spiro-OMeTAD) (5,22 eV [13,14]):

$$\Delta G_{reg} = 5,22 - IP_{PE} \quad (6)$$

5 lentelė. Junginių **3**, **4** ir **7**, **8** fotovoltinės charakteristikos

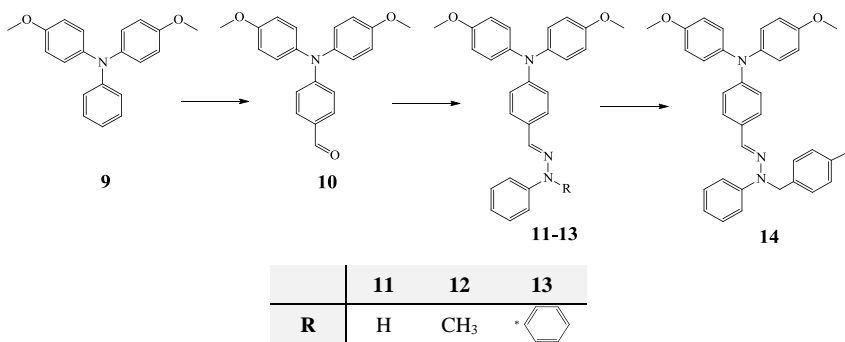
Junginys	IP _{PE} , eV	IP _{PE} [*] , eV	ΔG _{inj} , eV	ΔG _{reg} , eV
3	5,80	2,93	-1,33	-0,58
4	5,50	2,72	-1,54	-0,28
7	5,63	2,98	-1,28	-0,41
8	5,25	2,77	-1,49	-0,03

Junginių **4** ir **8** paskaičiuotos ΔG_{inj} reikšmės yra labiau neigiamos negu **3** ir **7**. Tai lems greitesnę elektrono pernešą iš dažiklio į TiO₂. Priešingai ΔG_{reg} atveju, dažikliai **3** ir **7** bus efektyviau regeneruoti nei **4** ir **8**.

Įvertinus junginių **3**, **4** ir **7**, **8** krūvio pernašos savybes bei fotovoltines charakteristikas, galima teigti, kad dažiklis **7** yra tinkamiausias išbandyti DSSC struktūroje.

1.2. Trifenilamino fragmentus turintys hidrazonai

Aromatiniai hidrazonai yra patrauklūs kaip skyles pernešančios medžiagos, dėl paprastos sintezės ir gerų krūvininkų pernašos savybių [15]. Optoelektronikos prietaisuose, tokiuose kaip DSSC, yra reikalingos skyles pernešančios medžiagos su žemu jonizacijos potencialu. Tai galima pasiekti prie molekulės prijungus metoksigrupes. Šios grupės sąlygoja junginių jonizacijos potencialo sumažėjimą ir stipresnę elektroninę sąveiką tarp molekulių [16].



2 schema. Trifenilamino hidrazonų sintezė

Skirtingus pakaitus turinčių hidrazonų **12–14** sintezė pavaizduota **2** **schemoje**. Pirmame etape buvo vykdoma *Ullmanno* kopuliavimo reakcija [17], kurios metu buvo gautas trifenilamino darinys **9** su metoksigrupėmis *para* padėtyse. Antrame etape junginys **9** buvo formilinamas naudojant *Vilsmeierio-Haacko* metodą [4]. Vėliau, prie aldehido **10** buvo prijungti skirtingi hidrazino pakaitai (**11–13**). Paskutiniame etape, hidrazonas **14** gautas junginį **11** veikiant 1-(chlormetil)-4-vinilbenzeno pertekliumi.

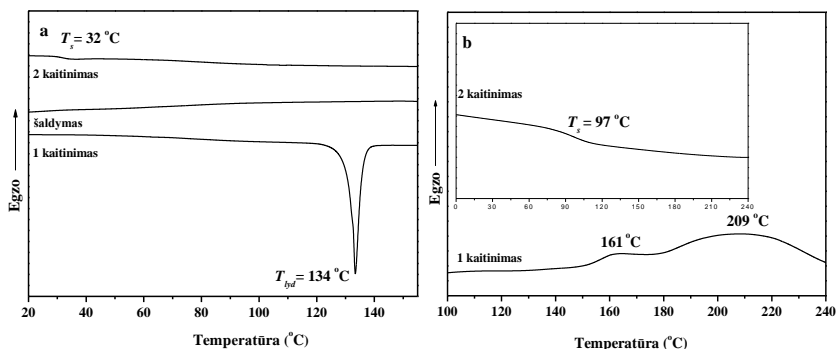
1.2.1. Terminės savybės

Hidrazonų **12–14** šiluminių virsmų ir terminio skilimo temperatūros pateiktos **6 lentelėje**. Visi junginiai buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos. Pirmojo DSK kaitimo metu buvo užfiksuotas endoterminis lydymosi signalas. Šaldant kristalizacija nevyko. Antrojo DSK kaitinimo metu buvo stebimas tik virsmas stiklas-skystis.

6 lentelė. Junginių **12–14** terminės charakteristikos

Junginys	T_{lyd} , °C	T_s , °C	T_D , °C
12	134	32	293
13	179	56	259
14	65	52	307

Junginių **12** ir **14** DSK kreivės pavaizduotos **5 pav.** Hidrazonų **12** ir **13** T_{lyd} atitinkamai yra 134 °C ir 179 °C. Hidrazonas **14**, turintis 1-metil-4-vinilbenzeno pakaitą, pasižymi žemesne T_{lyd} (65 °C). Tęsiant junginio **14** kaitinimą, buvo užfiksuotas savaiminės polimerizacijos vyksmas. Du egzoterminiai signalai buvo užfiksuoti ties 161 °C ir 209 °C temperatūromis.



5 pav. Hidrazono **12** (a) ir monomero **14** (b) DSK kreivės

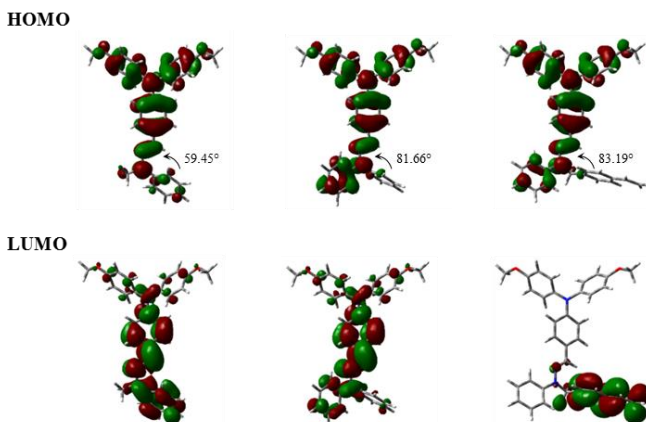
Junginių stiklėjimo temperatūros priklauso nuo junginių molekulinės masės. Darinio, turinčio metilbenzeno pakaitą, T_s fiksuojama ties 32 °C.

Hidrazonų **13** ir **14** T_g yra didesnė nei 50 °C. Polimerizacijos produkto, susidariusio vykstant monomero **14** savaiminei polimerizacijai, T_g yra žymiai aukštesnė, ji fiksuojama ties 97 °C.

Hidrazonų terminis stabilumas įvertintas *termogravimetrinės analizės* (toliau – TGA) metodu. Junginių **12** ir **13** 5 % masės nuostolių temperatūra (T_D) fiksuojama atitinkamai ties 293 °C ir 259 °C. Monomero **14** atveju, T_D yra priskiriama savaiminės polimerizacijos produkto terminiam skilimui.

1.2.2. Geometrinės struktūros ir molekulinės orbitalės

Trys trifenilamino aromatiniai žiedai išsidėstę propelerio tipo struktūroje. Dvisienis kampas tarp šių žiedų ir C-N-C ryšio yra apie 40° [18]. Pakaitai keičia benzeno žiedų padėtį trifenilamine. Hidrazinofragmentas ir metoksigrupės junginiuose **12–14** pakeičia dvisienio kampo dydį tarp benzeno žiedo ir C-N-C ryšio intervale nuo 35,96° iki 47,78°. Junginio **12** dvisienio kampo dydis, tarp hidrazinofragmente esančio benzeno žiedo ir N-N ryšio, yra 59,45°. Hidrazonų **13** ir **14** atveju, šis kampas yra didesnis, atitinkamai 81,66° ir 83,19°. Susintetintų junginių **12–14** teorinės geometrinės struktūros pavaizduotos **6 pav.**



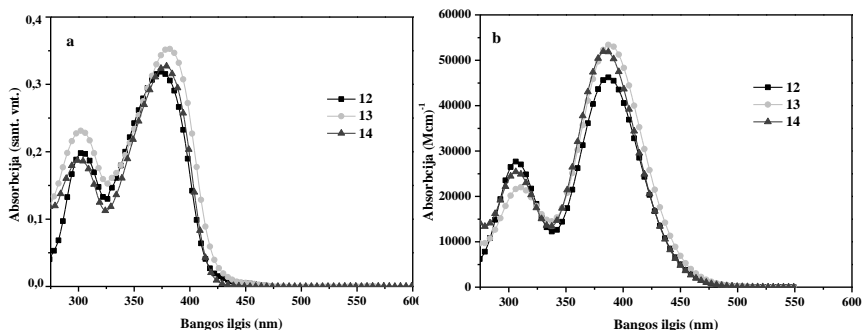
6 pav. Hidrazonų **12–14** teorinės geometrinės struktūros ir HOMO/LUMO lygmenys (B3LYP/6-31G(d,p))

Elektronų tankis HOMO lygmenyje yra pasiskirstęs per visą hidrazonų **12–14** molekulės ilgį (*žr. 6 pav.*). Metoksigrupės deguonies atomas ir hidrazinofragmento azoto atomai praplečia konjuguotą π elektronų sistemą. Platus HOMO pasiskirstymas užtikrina gerą skylių pernašą, todėl junginiai **12–14** gali būti naudojami kaip donorinės medžiagos optoelektronikos prietaisuose. Junginių **12** ir **13** LUMO lygmenyje didžiausias elektronų tankis yra ant vieno trifenilamino benzeno žiedo ir hidrazino fragmento. Hidrazono **14** atveju, HOMO ir LUMO

išsidėstę skirtinguose fragmentuose, elektronų tankis LUMO lygmenyje lokalizuotas 1-metil-4-vinilbenzeno fragmente.

1.2.3. Optinės savybės

Hidrazonų **12–14** eksperimentiniai ir teoriniai absorbcijos spektrai pateikti **7 pav.**, o optinės charakteristikos **7 lentelėje**.



7 pav. Hidrazonų **12–14** eksperimentiniai (a) ir teoriniai (b) absorbcijos spektrai

Hidrazonų **12–14** praskiestų tetrahidrofurano tirpalų absorbcijos spektruose intervale nuo 300 nm iki 380 nm fiksuojamos dvi absorbcijos juostos.

7 lentelė. Junginių **12–14** optinės charakteristikos

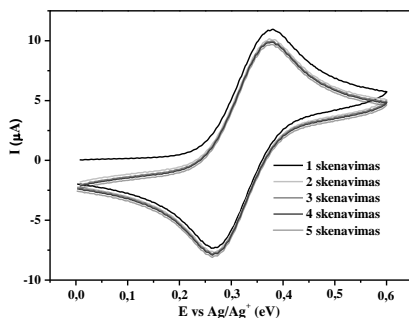
Junginys	Elektronų šuoliai	λ^a , nm	Elektronų šuolių pobūdis (%)	λ_{ab}^b , nm
12	S ₀ →S ₁	386	H→L (97 %)	374
	S ₀ →S ₅	306	H→L+4 (95 %)	304
13	S ₀ →S ₁	388	H→L (95 %)	380
	S ₀ →S ₆	310	H→L+4 (95 %)	302
14	S ₀ →S ₂	384	H→L+1 (98 %)	378
	S ₀ →S ₇	308	H→L+4 (94 %)	300

^a teorinis žemiausios energijos absorbcijos juostos bangos ilgis; ^b eksperimentinis žemiausios energijos absorbcijos juostos bangos ilgis.

Junginių **12** ir **13** mažiausios energijos absorbcijos juostoms yra būdinga elektronų pernaša iš HOMO į LUMO, o hidrazono **14** atveju – iš HOMO į LUMO+1 (žr. **7 lentelė**). Metilgrupę pakeitus benzeno arba 1-metil-4-vinilbenzeno fragmentu, junginių **13** ir **14** mažiausios energijos absorbcijos juostas nežymiai pasilenka į ilgesnių bangų pusę. Teoriniai skaičiavimai parodė, kad junginių **12–14** absorbcijos juostoms ties 300–304 nm yra būdinga elektronų pernaša iš HOMO į LUMO+4. Analizuojamų hidrazonų elektronų tankis LUMO+4 lygmenyje yra lokalizuotas ties difenilamino fragmentu.

1.2.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Trifenilamino katijonradikalas yra elektrochemiškai nestabilus ir transformuojasi į *tert*-fenilbenzidiną. Šio proceso galima išvengti, užblokovus aktyvias trifenilamino *para* padėtis [19,20]. Hidrazonų elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu. Junginiai **12–14** sudaro stabilius katijonradikalus ir pasižymi grįžtama oksidacija. Penkių skenavimų metu buvo užfiksuotos tos pačios oksidacijos anodinės ir katodinės vertės. Junginio **13** ciklinė voltamperograma pateikta **8 pav.**



8 pav. Junginio **13** ciklinė voltamperograma

Elektrocheminiai duomenys ir apskaičiuotos IP reikšmės pateiktos **8 lentelėje**. Hidrazonų IP_{CV} reikšmės, apskaičiuotos pagal feroceną, yra artimos 4,88–4,93 eV ir panašios į teorines IP vertes. E_{ACV} buvo apskaičiuotas iš IP_{CV} ir absorbcijos juostos krašto (E_g^{opt}), gautos reikšmės išsidėsto intervale nuo 1,91 eV iki 1,97 eV.

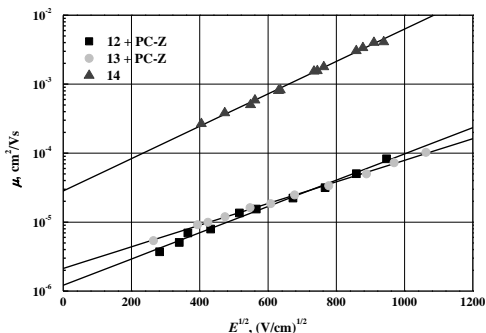
8 lentelė. Junginių **12–14** elektrocheminės ir teorinės charakteristikos

Junginys	IP_{CV} ^a , eV	E_g^{opt} ^b , V	E_{ACV} ^a , eV	IP ^c , eV
12	4,88	2,97	1,91	5,40
13	4,90	2,94	1,96	5,42
14	4,93	2,97	1,97	5,45

^a nustatyta ciklinės voltamperometrijos metodu; ^b nustatyta iš absorbcijos spektrų; ^c teoriškai apskaičiuota naudojant B3LYP/6-31G(d,p).

Hidrazonų skylių pernašos savybės ištirtos TOF metodu. Junginių **12** ir **13** suformuoti amorfiniai sluoksniai buvo netolygūs. Todėl matavimai buvo atlikti naudojant hidrazonų **12** ir **13** 50 % kietuosius tirpalus bisfenolio Z polikarbonate (toliau – PC-Z). Skylių dreifinio judrio priklausomybės nuo elektros lauko stiprio kreivės pateiktos **9 pav.** Esant $6,4 \times 10^5$ cm²/Vs elektros lauko stipriui, hidrazonų **12** ir **13** kietųjų tirpalų PC-Z skylių dreifiniai judriai atitinkamai yra 4×10^{-5} cm²/Vs ir $3,8 \times 10^{-5}$ cm²/Vs. Galima spėti, kad grynujų medžiagų sluoksnių skylių dreifinis judris būtų viena skaičių eile didesnis. Atlikti matavimai parodė, jog junginys **14**

yra efektyvus *p*-tipo puslaidininkis. Esant elektros lauko stipriui $6,4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ junginio **14** skylių dreifinis judris siekia $2,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.



9 pav. Hidrazonų **12**, **13** kietųjų tirpalų PC-Z ir junginio **14** amorfinio sluoksnio skylių dreifinio judrio priklausomybės nuo elektros lauko stiprio

1.2.5. Dažiklio sensibilizuoti saulės elementai

Tyrimai atskleidė, kad DSSC spiro-OMeTAD nusodinant iš tirpalo, TiO_2 porų užpildymas ne didesnis kaip 70 % [21]. Prastas porų užpildymas skyles pernešančia medžiaga, lemia prastas prietaisų charakteristikas. Hidrazonas **12** buvo išbandytas DSSC struktūrose, kaip skyles pernešanti medžiaga, ją įterpiant į TiO_2 lydalo pavidalu. Formuojant prietaisus **A–D** naudota TiO_2 pasta, kurios paviršius sensibilizuotas rutenio darinio dažikliu N719. Šis sluoksnis buvo padengtas hidrazono **12** lydalu, kuris įsiskverbė į TiO_2 sluoksnio tuščias ertmes, ir prisotinamas jodo garais. Į prietaisų **B** ir **C** struktūras buvo įterptas ličio bis(trifluormetansulfonil)imidaz (toliau – LiTFSI). Voltamperinės fotovoltinių prietaisų charakteristikos pateiktos **9 lentelėje**.

9 lentelė. Fotovoltinės prietaisų charakteristikos

Prietaisas	J_{sc}^a , mA/cm^2	V_{oc}^b , V	FF ^c	η^d , %	LiTFSI	Prisotinimo jodo garais laikas, min
A	0,02	0,35	0,26	0,002	Ne	2
B	0,13	0,56	0,34	0,025	Taip	5
C	0,33	0,52	0,43	0,075	Taip	15
D	0,47	0,27	0,33	0,042	Ne	80

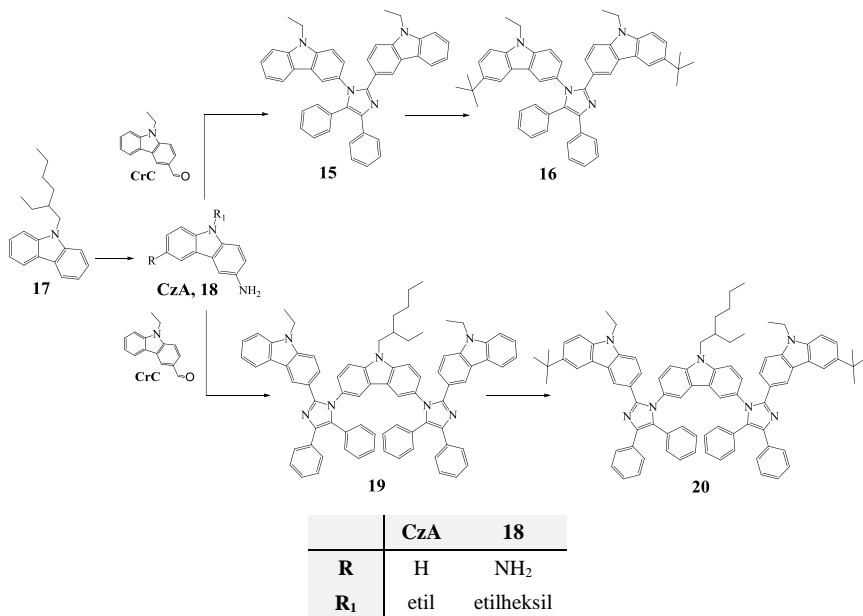
^a trumpojo jungimo srovės stipris; ^b atvirosios grandinės įtampa; ^c užpildos rodiklis, ^d prietaiso efektyvumas.

Prietaiso **C** efektyvumas buvo didžiausias tarp tyrinėjamų ir siekė 0,075 %. Atlikus skirtuminės sugerties spektroskopijos tyrimus, buvo nustatyta, kad

oksiduotos dažiklio N719 molekulės buvo regeneruojamos hidrazonu **12** elektronu per 3 μ s. Tai rodo, kad TiO₂ porų užpildymas hidrazonu siekė beveik 100 %, bet kiti faktoriai neleido pasiekti aukšto DSSC efektyvumo.

1.3. Karbazolo-imidazolo dariniai

Karbazolas yra plačiai naudojamas kaip skylės pernešanti medžiaga optoelektronikoje. Jo struktūra gali būti lengvai modifikuojama prijungiant įvairius pakaitus, pavyzdžiui, imidazolo fragmentus, pasižyminčius elektronų pernaša [22,23]. PHOLED prietaisai, kurių struktūrose karbazolo-imidazolo dariniai buvo panaudoti kaip matricos emiteriams, pasižymėjo aukštu kvantiniu efektyvumu [24,25]. Remiantis šiais argumentais, buvo susintetinti nauji karbazolo dariniai, turintys imidazolo žiedą.



3 schema. Karbazolo-imidazolo darinių sintezė

Karbazolo dariniai **15** ir **19** buvo gauti naudojant aminokarbazolą, karbazolaldehidą ir benzilą (žr. **3 schema**). Kondensacijos reakcijos metu susiformavo imidazolo žiedas. Paskutiniame etape, prie junginių **15** ir **19** buvo prijungtos *tert*-butilgupės ir gauti dariniai **16** ir **20**.

1.3.1. Terminės savybės

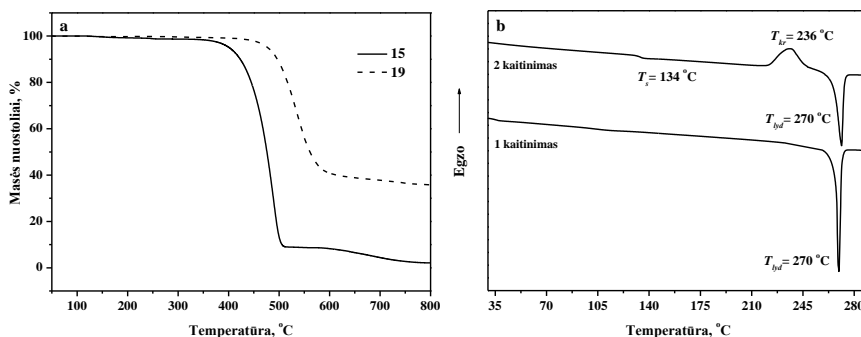
Junginių **15**, **16** ir **19**, **20** terminės savybės ištirtos TGA ir DSK metodais. Terminės destrukcijos pradžios ir fazinių bei morfologinių virsmų temperatūros pateiktos **10 lentelėje**.

10 lentelė. Junginių **15**, **16** ir **19**, **20** terminės charakteristikos

Junginys	T_D , °C	T_{lyd} , °C	T_s , °C	T_{kr} , °C
15	399	270	134	236
16	400	-	147	-
19	477	-	151	-
20	487	-	172	-

Junginiai **15**, **16** ir **19**, **20** pasižymi dideliu terminiu stabilumu. Jų 5 % masės nuostolių temperatūros yra intervale nuo 399 °C iki 487 °C. Junginiai **19** ir **20**, turintys du imidazolo fragmentus, pasižymi didesniu terminiu stabilumu nei dariniai **15** ir **16** su vienu imidazolo žiedu (**10a pav.**).

Junginys **15** buvo išskirtas kaip kristalinė medžiaga. Pirmojo kaitinimo metu jis išsilydė esant 270 °C temperatūrai, o šaldant sudarė stiklą. Antrojo kaitinimo metu užfiksuotas virsmas stiklas-skystis ties 134 °C, po to junginys išsikristalino ir vėl išsilydė. Darinio **15** DSK kreivės pavaizduotos **10b pav.**



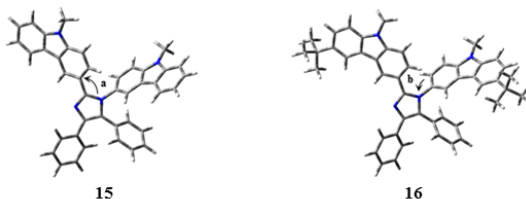
10 pav. Junginių **15** ir **19** TGA kreivės (a) ir junginio **15** DSK kreivės (b)

Karbazolo-imidazolo dariniai **16**, **19** ir **20** buvo išskirti kaip amorfinės medžiagos. Šaldymo ir kaitinimo metu jų T_s buvo fiksuojamos atitinkamai esant 147 °C, 151 °C ir 172 °C temperatūrai.

1.3.2. Geometrinės struktūros ir molekulinės orbitalės

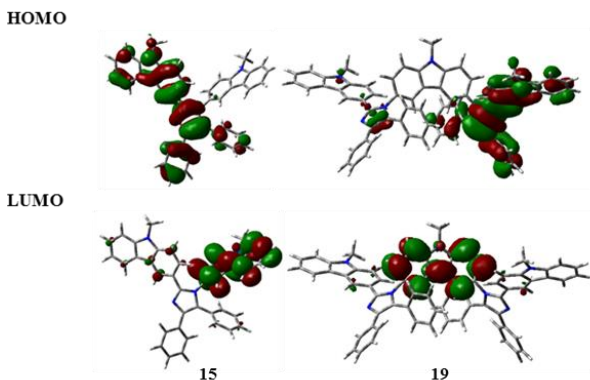
Junginiams **15**, **16** ir **19**, **20** būdingas 33,08–34,49° dvisienis kampas **a** tarp karbazolo ir imidazolo fragmentų. Nedidelis kampas sąlygoja gerą π elektronų konjugaciją šiuose fragmentuose. Kitu atveju, dvisienis kampas **b** tarp karbazolo

ir imidazolo fragmentų, sujungtų per azoto atomą, yra dvigubai didesnis (61,68–64,81°). Molekulių **15** ir **16** geometrinės struktūros pavaizduotos **11 pav.**



11 pav. Junginių **15** ir **16** teorinės geometrinės struktūros (B3LYP/6-31G(d,p))

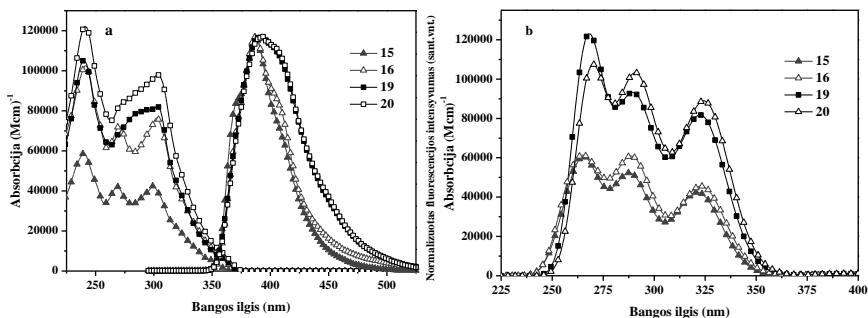
Dvisienių kampų **a** ir **b** dydžiai lėmė HOMO ir LUMO orbitalių išsidėstymą junginiuose **15**, **16** ir **19**, **20**. Darinių elektronų tankis HOMO lygmenyje yra lokalizuotas konjuguotame karbazolo-imidazolo fragmente, o LUMO lokalizuotas karbazolo fragmente, prijungtame per azoto atomą (žr. **12 pav.**). HOMO ir LUMO pasiskirstymas molekulės skirtinguose fragmentuose užtikrina efektyvią skylių ir elektronų pernašą [26].



12 pav. Junginių **15** ir **19** HOMO/LUMO orbitalės (B3LYP/6-31G(d,p))

1.3.3. Optinės savybės

Junginių **15**, **16** ir **19**, **20** eksperimentiniai ir teoriniai absorbcijos spektrai pateikti **13 pav.** Junginių **15** ir **19** absorbcijos spektruose matomos trys absorbcijos juostos srityje nuo 225 nm iki 375 nm. Darinių **16** ir **20** atveju, dvi žemiausios energijos absorbcijos juostos persidengia. Absorbcijos spektras patvirtina teorinius rezultatus: papildomas karbazolo-imidazolo fragmentas nepraplečia konjuguotų π elektronų sistemos, todėl visų junginių žemiausios energijos juostų padėtis yra vienoda (maždaug ties 324 nm).



13 pav. Junginių **15**, **16** ir **19**, **20** sluoksnių eksperimentiniai absorbcijos ir nuostoviosios fluorescencijos emisijos ($\lambda_{\text{suž}}=310$ nm) spektrai (**a**) ir šių junginių teoriniai absorbcijos spektrai (**b**)

Karbazolo-imidazolo darinių eksperimentinės ir teorinės optinės charakteristikos pateiktos **11 lentelėje**. Junginių **15** ir **16** žemiausios energijos absorbcijos juostoms priskiriamas elektronų šuolis iš molekulos pagrindinės būsenos S_0 į sužadintą S_3 . Šį šuolį apibūdina elektronų pernaša iš karbazolo-imidazolo fragmento į imidazolo ir benzeno žiedus. Darinių **19** ir **20**, atveju žemiausios energijos absorbcijos juostas atitinkamai charakterizuoja elektronų šuoliai $S_0 \rightarrow S_6$ ir $S_0 \rightarrow S_7$, kuriuose vyksta elektronų pernaša iš karbazolo-imidazolo pakaito į imidazolo žiedą ir centrinį karbazolo fragmentą.

11 lentelė. Junginių **15**, **16** ir **19**, **20** optinės charakteristikos

Junginys	Elektronų šuolis	λ^a , nm	Elektronų šuolių pobūdis (%)	λ_{ab}^b , nm	λ_{fl}^c , nm	E_T^d , eV
15	$S_0 \rightarrow S_3$	322	H \rightarrow L+2 (96 %)	299	398	3,18
16	$S_0 \rightarrow S_3$	324	H \rightarrow L+2 (94 %)	303	398	3,16
19	$S_0 \rightarrow S_6$	324	H \rightarrow L+3 (51 %)	303	402	3,08
20	$S_0 \rightarrow S_7$	326	H-1 \rightarrow L+2 (41 %)	304	403	3,05

^a teorinis žemiausios energijos absorbcijos juostos bangos ilgis; ^b eksperimentinis žemiausios energijos absorbcijos juostos bangos ilgis; ^c eksperimentinis fluorescencijos emisijos maksimumo bangos ilgis; ^d eksperimentinė tripletinės energijos būsena.

Junginiai **15**, **16** ir **19**, **20** fluorescuoja violetine šviesa, jų fluorescencijos emisijos maksimumo bangos ilgiai išsidėsto nuo 398 nm iki 403 nm (žr. **13a pav.**). Darinių tripletinės būsenos energijos (E_T), apskaičiuotos pagal fosforscencijos emisijos pradžios bangos ilgį, yra 3,05–3,18 eV

1.3.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

CV, elektronų fotoemisijos metodais gauti rezultatai bei apskaičiuoti jonizacijos potencialai pateikti **12 lentelėje**.

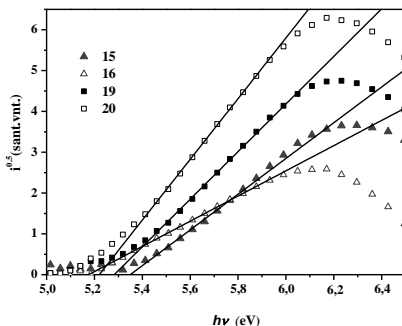
12 lentelė. Junginių **15**, **16** ir **19**, **20** jonizacijos potencialų ir giminingumo elektronui reikšmės

Junginys	IP _{CV} ^a , eV	EA _{CV} ^a , eV	IP _{PE} ^b , eV	IP ^c , eV
15	5,25	1,81	5,35	5,77
16	5,21	1,87	5,18	5,71
19	5,26	1,92	5,29	5,65
20	5,25	1,94	5,22	5,60

^a nustatyta CV metodu; ^b išmatuota elektronų fotoemisijos metodu; ^c teoriškai apskaičiuota naudojant B3LYP/6-31G(d,p).

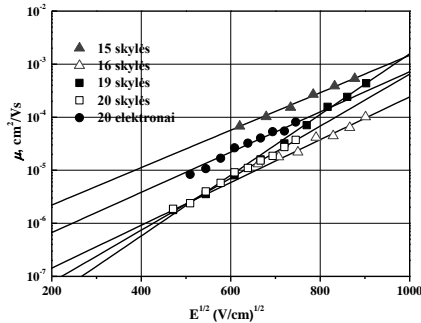
Nustatytos junginių **15**, **16**, **19** ir **20** IP_{CV} reikšmės yra panašios, atitinkamai 5,25 eV; 5,21 eV; 5,26 eV ir 5,25 eV. Mažą skirtumą tarp IP_{CV} dydžių galima paaiškinti vienodu elektronų tankio pasiskirstymu HOMO lygmenyje, t. y. visuose junginiuose HOMO orbitalės yra lokalizuotos karbazolo-imidazolo fragmente (žr. **12 pav.**). Tas pats paaiškinimas galioja ir EA_{CV} reikšmėms (1,81–1,94 eV), junginių LUMO lygmenyje elektronų tankis lokalizuotas viename karbazolo fragmente.

Junginių **15**, **16** ir **19**, **20** kietos būsenos sluoksnių elektronų fotoemisijos spektrai pateikti **14 pav.** Nustatytos IP_{PE} reikšmės išsidėsto intervale nuo 5,18 eV iki 5,35 eV. Visų IP_{CV}, IP_{PE}, IP atveju junginių su *tert*-butilgrupėmis (**16** ir **20**) jonizacijos potencialų reikšmės yra mažesnės nei darinių **15** ir **19**.



14 pav. Junginių **15**, **16** ir **19**, **20** elektronų fotoemisijos spektrai

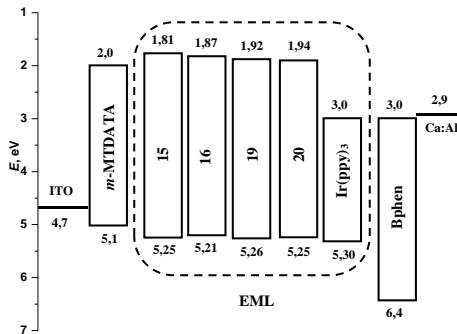
Darinių **15**, **16** ir **19**, **20** kietų sluoksnių krūvininkų pernašos savybės ištirtos TOF metodu. Krūvininkų dreifinių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio kreivės pateiktos **15 pav.** Junginio **15** sluoksnių skylių dreifinis judris siekia 10^{-3} cm²/Vs, esant stipriam elektros lauko stipriui. Karbazolo-imidazolo darinys **20** pasižymi bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis. Jo sluoksnyje pavyko užfiksuoti elektronų dreifinį judrį, kuris stipriuose elektros laukuose artėja prie 10^{-3} cm²/Vs. Šio junginio skylių dreifinis judris šiek tiek mažesnis. Artimas skylių ir elektronų dreifinis judris junginių matricose yra reikalingas norint pasiekti aukštą PHOLED efektyvumą [27,28].



15 pav. Junginių 15, 16 ir 19, 20 sluoksnių krūvininkų dreifinių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio

1.3.5. Fosforescuojantys šviesos diodai

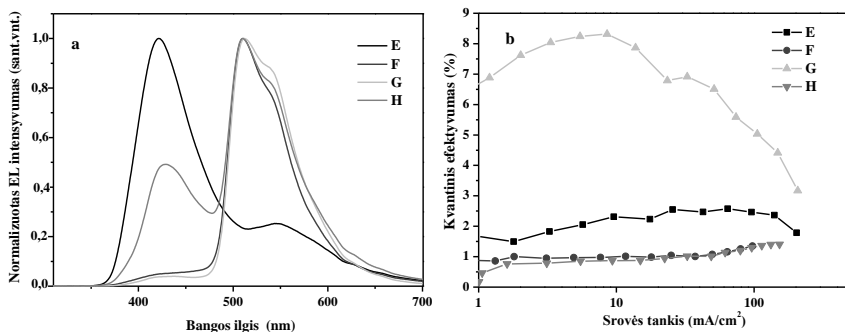
Susintetinti junginiai 15, 16 ir 19, 20 buvo išbandyti PHOLED struktūrose, kaip matricos žalios spalvos emiteriui tri[2-fenilpiridino-C²,N]iridžiui(III) (toliau – Ir(ppy)₃). Prietaisai E-H buvo gauti vakuuminio išgarinimo metodu padengiant komponentų sluoksnius ant indžio-alavo oksido (toliau – ITO) plokštelės. 4,4',4''-Tri[fenil(*m*-tolilamino)tifenilaminas (toliau – *m*-MTDATA) buvo naudojamas skylių, o 4,7-difenil-1,10-fenantrolinas (toliau – Bphen) – elektronų pernašos sluoksnių formavimui. PHOLED E-H gamybai naudotų komponentų energetinių lygmenų diagrama pavaizduota 16 pav.



16 pav. PHOLED E-H komponentų energetinių lygmenų diagrama

Prietaisų elektroluminescencijos (toliau – EL) spektrai (žr. 17a pav.) rodo, kad PHOLED F ir G skleidžia žalią šviesą ties 510 nm. Tuo metu, PHOLED E ir H spektruose matomi du EL maksimumai, atitinkantys violetinę ir žalią spalvas. Tai rodo, kad prietaisuose E ir H vyksta eksitonų rekombinacija matricos

sluoksnyje. Todėl junginiai **15** ir **20** gali būti išbandyti PHOLED struktūrose kaip emiteriai.



17 pav. PHOLED E-H elektroluminescencijos spektrai (a) ir kvantinio efektyvumo priklausomybės nuo srovės stiprio spektrai (b)

PHOLED elektroluminescencinės charakteristikos pateiktos **13 lentelėje**. Efektyvi krūvininkų pernaša į emisijos sluoksnį užtikrina prietaisų E-H nedidelės įsijungimo įtamos (V_{on}) vertes (3,1–5,2 V). PHOLED G, kuriame kaip matrica buvo panaudotas junginys **19**, pasižymi didžiausiu skaisčiu 24600 cd/m² ir žemiausia įsijungimo įtampa 3,1 V.

13 lentelė. Elektroluminescencinės prietaisų E-H charakteristikos

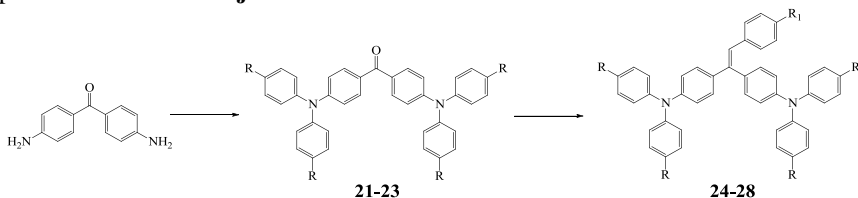
Prietaisas	Emisijos sluoksnis	V_{on} , V	Skaistis, cd/m ²	Srovės efektyvumas, cd/A	Kvantisnis efektyvumas, %
E	15 :Ir(ppy) ₃	5,2	5580	2,7	2,5
F	16 :Ir(ppy) ₃	3,7	4630	3,5	0,97
G	19 :Ir(ppy) ₃	3,1	24600	31	8,3
H	20 :Ir(ppy) ₃	3,9	5800	1,9	0,74

Karbazolo-imidazolo darinys **19** gali būti naudojamas kaip matrica efektyvių PHOLED gamybai. Neoptimizuoto prietaiso G srovės efektyvumas siekia 31 cd/A, o kvantisnis efektyvumas – 8,3 % (žr. **17b pav.**). Geresnės PHOLED G charakteristikos gali būti pasiektos įterpiant į prietaisą papildomus sluoksnius, keičiant sluoksnių storį arba emiterio Ir(ppy)₃ koncentraciją matricoje.

1.4. Trifenilamino dariniai

Junginių savybės priklauso nuo pakaitų pobūdžio ir jų skaičiaus. Naujausi tyrimai atskleidė, kad dariniai su metoksi- ir metilgrupėmis pasižymi aukštesniu skylių dreifiniu judriu nei jų analogai, neturintys šių grupių [29,30]. Manoma, kad metoksi- ir metilgrupės sudaro papildomus vandenilinius ryšius, kas lemia

junginių geresnes skylių pernašos savybes [31,32]. Siekiant ištirti šių grupių įtaką medžiagų savybėms, buvo susintetinti trifenilamino dariniai **24–28**, kurių sintezė pavaizduota **4** *schema*je.



	21	22	23	24	25	26	27	28
R	H	OCH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃
R₁	-	-	-	H	H	OCH ₃	H	CH ₃

4 schema. Trifenilamino darinių sintezė

Pirmame etape *Ullmanno* metodu [17] buvo gauti tarpiniai trifenilamino dariniai **21–23**. Kitame etape *Wittigo-Hornerio* metodu, naudojant junginius **21–23** ir skirtingus benzilfosfonatus buvo susintetinti tiksliniai junginiai **24–28**.

1.4.1. Terminės savybės

Trifenilamino darinių **24–28** terminės destrukcijos pradžios bei fazinių ir morfologinių virsmų temperatūros pateiktos **14 lentelėje**.

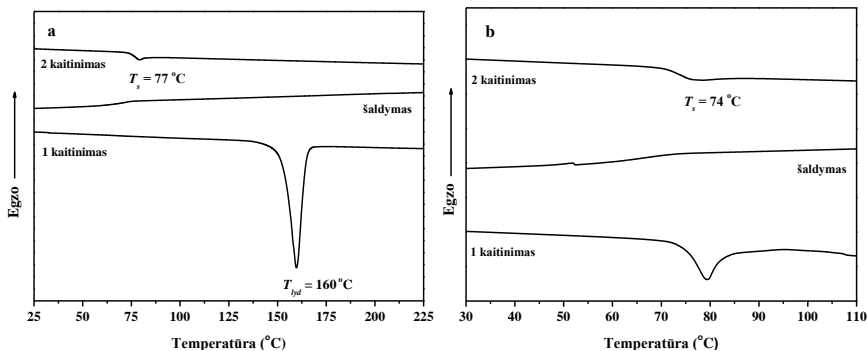
14 lentelė. Terminės junginių **24–28** charakteristikos

Junginys	T_D , °C	T_{lyd} , °C	T_s , °C
24	426	160	77
25	434	181	76.5
26	436	-	74
27	429	-	71
28	430	-	73

Junginiai **24–28** pasižymi dideliu terminiu stabilumu. Jų T_D fiksuojamos intervale nuo 426 °C iki 436 °C.

DSK tyrimai parodė, kad junginiai **24** ir **25** gali egzistuoti ir amorfinėje, ir kristalinėje būsenoje. Pirmojo kaitinimo metu pastebėti endoterminiai lydymosi signalai, atitinkamai ties 160 °C ir 181 °C. Šaldymo ir antrojo kaitinimo metu, buvo užfiksuoti tik su stiklėjimu susiję virsmai. Junginio **24** DSK kreivės pateiktos **18a pav.** Junginiai **26**, **27** ir **28** buvo išskirti kaip amorfinės medžiagos. Jų stiklėjimo temperatūros buvo užfiksuotos DSK kreivėse. Nei kristalizacijos, nei

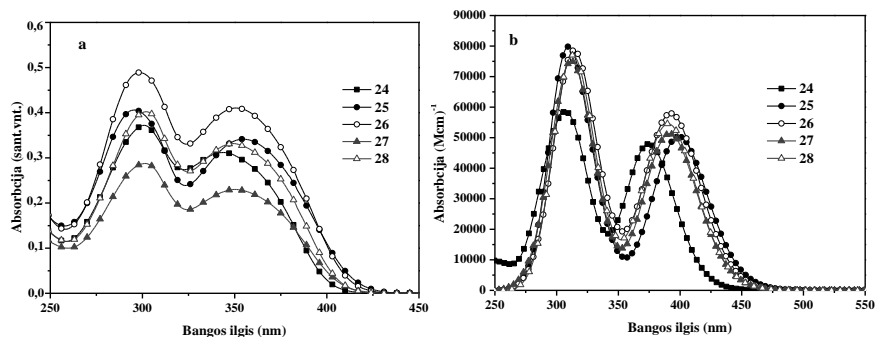
lydymosi virsmų signalų nebuvo pastebėta. Junginio **26** DSK kreivės pateiktos **18b pav.**



18 pav. Junginių **24** (a) ir **26** (b) DSK kreivės

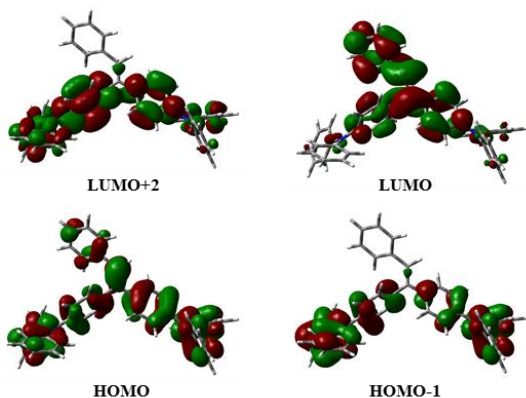
1.4.2. Optinės savybės

Junginių **24–28** eksperimentiniai ir teoriniai absorbcijos spektrai pavaizduoti **19 pav.**



19 pav. Eksperimentiniai junginių **24–28** tetrahidrofurano tirpalų (a) ir teoriniai (b) absorbcijos spektrai

Junginių **24–28** tetrahidrofurano tirpalų absorbcijos juostos yra intervale nuo 250 nm iki 425 nm. Teoriniai tyrimai parodė, kad junginių **24–28** absorbcijos juosta ties 300 nm gali būti priskiriama elektronų šuoliams iš HOMO į LUMO+2. Šie šuoliai susiję su trifenilamino fragmentuose vykstančia elektronų pernaša. Tuo tarpu mažiausios energijos absorbcijos juostą ties 350 nm, sąlygoja elektronų šuoliai iš HOMO-1 ar HOMO į LUMO. Molekulėse vykstančius elektronų šuolius apibūdinančios molekulinės orbitalės pavaizduotos **20 pav.**



20 pav. Junginio 24 molekulinės orbitalės (B3LYP/6-31G(d,p))

Junginių 25–28 mažiausios energijos absorbcijos juostos yra pasislinkusios į ilgesnių bangų pusę darinio 24 absorbcijos juostos atžvilgiu. Šis poslinkis yra susijęs su metoksi- ir metilgrupių elektronų donorinėmis savybėmis.

Susintetinti trifenilamino dariniai fluorescuoja mėlyna šviesa, o jų fluorescencijos emisijos maksimumai užfiksuoti 445–495 nm intervale.

1.4.3. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Junginių 24–28 elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos pateiktos 15 lentelėje.

15 lentelė. Junginių 24–28 jonizacijos potencialai ir giminingumo elektronui vertės

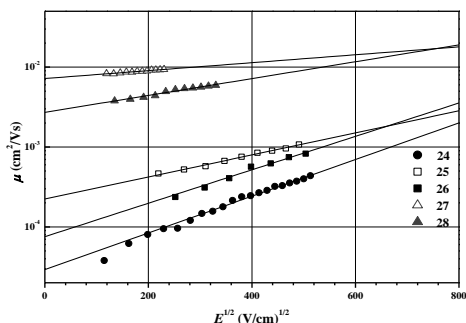
Junginys	IP _{CV} ^a , eV	E _{ACV} ^a , eV	IP _{PE} ^b , eV	IP ^c , eV
24	5,19	2,11	5,56	5,68
25	4,98	1,99	5,25	5,33
26	4,96	1,95	5,23	5,22
27	5,10	2,07	5,40	5,53
28	5,08	2,04	5,35	5,35

^a nustatyta CV metodu; ^b nustatyta elektronų fotoemisijos metodu; ^c teoriškai apskaičiuota.

IP_{CV} reikšmės, nustatytos pagal junginių 24–28 oksidacijos pradžios potencialą, išsidėsto siaurame intervale 4,96–5,19 eV. Darinių E_{ACV} vertės yra panašios intervale nuo 1,95 eV iki 2,11 eV. IP_{PE}, IP_{CV} ir teorinės IP reikšmės išsidėsto ta pačia tvarka 24 > 27 > 28 > 25 > 26. Jonizacijos potencialo vertės mažėja, stipriau pasireiškiant pakaitų donorinėms savybėms (H < CH₃ < OCH₃).

1.4.4. Skylių pernašos savybės

Trifenilamino darinių **24–28** amorfiniuose sluoksniuose skylių dreifinio judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio kreivės pateiktos **21 pav.** Nustatyta, kad junginių **27** ir **28**, turinčių metilgrupes, skylių dreifiniai judriai yra didesni negu **24**, **25** ir **26**. Junginio **27** sluoksnio skylių dreifinis judris siekia $1,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant elektros lauko stipriui $3,6 \times 10^5 \text{ V/cm}$. Siekiant interpretuoti junginių **24–28** skylių pernašos savybes buvo paskaičiuotos reorganizacijos energijos (λ_i) izoliuotoms molekulėms. Taip pat optimizuoti šeši dimerai kiekvienam junginiui naudojant $\omega\text{B97X-D}/6\text{-31G(d,p)}$ ir apskaičiuotos jų HOMO-HOMO elektroninės sąveikos (t). Skaiciavimų rezultatai pateikti **16 lentelėje**.



21 pav. Junginių **24–28** sluoksnių skylių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio

Lyginant λ_i ir t , pastebėta, kad šios reikšmės išsidėsto siaurame intervale (0,13–0,20 eV ir 0,005–0,015 eV). Tai rodo, kad junginių **24–28** skylių judriai turėtų būti panašūs. Tačiau taip nėra. Nagrinėjant dipolio momentus (p), taip pat pastebimas neatitikimas. Jam didėjant, junginių skylių judris turėtų mažėti, bet junginys **24**, pasižymintis mažiausiu p , pasižymi prasčiausiomis skylių pernašos savybėmis. Remiantis šiais rezultatais daroma prielaida, kad junginių skylių dreifinis judris priklauso nuo netvarkos faktoriaus.

16 lentelė. Junginių **24–28** skylių judriai, reorganizacijos energijos, HOMO-HOMO elektroninė sąveikos, dipolio momentai

Junginys	μ^a , cm^2/Vs	λ_i , eV	t , eV	p , D
24	7×10^{-4}	0,201	0,012	0,8
25	$1,7 \times 10^{-3}$	0,129	0,014	0,8-3,8
26	$1,4 \times 10^{-3}$	0,184	0,015	1,1-3,3
27	$1,5 \times 10^{-2}$	0,145	0,004	1,4
28	$1,2 \times 10^{-2}$	0,172	0,010	1,3

^a TOF skylių judris, esant elektros lauko stipriui $3,6 \times 10^5 \text{ V/cm}$.

Energetinis netvarkos parametras (σ), susijęs su *Gauso* netvarkos modeliu [33]:

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\hat{\sigma}}{3} \right)^2 \right] \exp \left[C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2) E^{1/2} \right]; \quad (7)$$

čia, $\hat{\sigma} = \sigma/kT$. σ buvo nustatytas atlikus junginių **24–28** sluoksnių skylių dreifinio judrio priklausomybės nuo temperatūros tyrimus. σ reikšmės yra nuo 0,145 eV iki 0,087 eV ir išsidėsto sekoje **24 > 25 = 26 > 28 > 27** (žr. **17 lentelė**). Didėjant σ vertei, junginių skylių judris mažėja: **24 < 25 < 26 < 28 < 27**. Remiantis rezultatais, galima teigti, kad į junginio **24** struktūrą įvedus metil- ir metoksigrupes σ mažėja tokia tvarka $H > OCH_3 > CH_3$. Energetinį netvarkos parametru sudaro dipolio (σ_{dip}) ir van der Waalso (σ_{vdW}) komponentai. Apskaičiuotos junginių **24–28** σ_{dip} ir σ_{vdW} reikšmės pateiktos **17 lentelėje**. Komponentas σ_{dip} yra susijęs su molekulės dipolio momentu, o σ_{vdW} – su tarpmolekuline sąveika. Nustatyta, kad σ_{vdW} vertės yra aukštesnės negu σ_{dip} . Todėl energetinės netvarkos parametrai didesnę įtaką turi σ_{vdW} reikšmė, kuri junginiuose **24–28** mažėja analogiška tvarka, kaip ir σ atveju ($H > OCH_3 > CH_3$).

17 lentelė. Junginių **24–28** energetinės netvarkos parametrai, dipolio komponentai, van der Waalso komponentai ir sąveikos energijos

Junginys	σ , eV	σ_{dip} , eV	σ_{vdW} , eV	<i>IE</i> , kcal/mol
24	0,145	0,025	0,143	15,4
25	0,133	0,083	0,104	18,9
26	0,133	0,067	0,115	20,4
27	0,087	0,040	0,077	17,6
28	0,11	0,037	0,104	19,0

Siekiant suprasti σ įtaką skylių dreifiniams judriams, buvo apskaičiuotos junginių **24–28** tarpmolekulinės sąveikos energijos (*IE*) (žr. **17 lentelė**). Prie junginio **24** prijungus metoksi- arba metilgrupes *IE* reikšmė padidėja nuo 15,4 kcal/mol iki 17,6–20,4 kcal/mol. Tarpmolekulinės sąveikos energijos didėjimą junginiuose **25–28** lemia metoksi- ir metilgrupių suformuoti vandeniliniai ryšiai. Susidarę vandeniliniai ryšiai sumažina galimų molekulės geometrinių konformerų skaičių ir netvarką amorfiniame sluoksnyje.

2. IŠVADOS

1. Cianogrupes turintys karbazolo dariniai susintetinti ir charakterizuoti kaip dažikliai sensibilizuotiems saulės elementams. Nustatyta, kad:

- 1.1. Konjuguotos π elektronų sistemos aprašymas tarp karbazolo ir cianogrupių sąlygoja dažiklių jonizacijos potencialo mažėjimą ir gerina jų optines savybes.
- 1.2. Dažikliai, turintys prailgintą konjuguotą π elektronų tiltelį, pasižymi greitesne tarpmolekuline elektronų pernaša lyginant su junginiais turinčiais trumpesnį tiltelį.
- 1.3. Junginys su vienu karbazolo fragmentu ir praplėsta konjuguota π elektronų sistema yra perspektyviausias dažiklis iš tyrinėjamųjų sensibilizuotiems saulės elementams.

2. Trifenilamino hidrazonai ištirti kaip skyles pernešančios medžiagos ir išbandyti dažikliais sensibilizuotų saulės elementų struktūrose. Nustatyta, kad:

- 2.1. Junginiai pasižymi dideliu terminiu stabilumu ir gali egzistuoti stikliškoje būsenoje, jų stiklėjimo temperatūros fiksuojamos intervale nuo 32 °C iki 56 °C.
- 2.2. Hidrazonas, turintis 1-metil-4-vinilbenzeno fragmentą, pasižymi savaimine polimerizacija.
- 2.3. Trifenilamino hidrazonams būdinga skylių pernaša. Geriausias skylių pernašos savybes pasižymi junginys su 1-metil-4-vinilbenzeno fragmentu, jo sluoksnių skylių dreifinis judris siekia $2,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant $6,4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ elektros lauko stipriui.
- 2.4. Hidrazonas, turintis metil-benzeno fragmentą, buvo išbandytas dažikliu sensibilizuotų saulės elementų struktūrose, kuriose skyles pernešantis sluoksnis suformuotas iš hidrazono lydalo. Didžiausias pasiektas prietaiso našumas siekia 0,075 %.

3. Susintetinti ir ištirti karbazolo ir imidazolo dariniai. Nustatyta, kad:

- 3.1. Junginiai pasižymi dideliu terminiu stabilumu siekiančiu iki 399–487 °C ir aukštomis stiklėjimo temperatūromis, esančiomis intervale nuo 134 iki 172 °C, todėl yra tinkami naudoti kaip prietaisų matricos.
- 3.2. Karbazolo ir imidazolo dariniuose elektronų tankis HOMO ir LUMO lygmenyse yra lokalizuotas skirtinguose molekulės fragmentuose.
- 3.3. Junginių tripletinės būsenos energijos yra 3,05–3,18 eV.
- 3.4. Darinių sluoksnių skylių dreifinis judris išsidėsto intervale nuo $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ iki $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant vidutiniam elektros lauko stipriui.
- 3.5. Junginys, turintis du imidazolo fragmentus ir *tert*-butilgrupes, pasižymi bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis. Jo sluoksnyje užfiksuotas elektronų dreifinis judris siekia $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

- 3.6. Junginiai buvo išbandyti fosforescuojančiuose šviesos dioduose kaip matricos emiteriui. Geriausiomis charakteristikomis pasižymėjusio prietaiso kvantinis efektyvumas siekė 8,3 %.
4. Susintetinti ir ištirti trifenilamino dariniai, pasižymintys skylių pernešos savybėmis. Nustatyta, kad:
 - 4.1. Junginiai pasižymi dideliu terminiu stabilumu ir sudaro molekulinis stiklus, jų stiklėjimo temperatūros užfiksuotos intervale nuo 71 °C iki 77 °C.
 - 4.2. Metil- ir metoksigrupių donoriniai σ ir π elektronai sumažina junginių jonizacijos potencialus.
 - 4.3. Trifenilamino darniai turintys metilgrupes, pasižymi labai aukštais skylių dreifiniais judriais, siekiančiais 10^{-2} cm²/Vs.
 - 4.4. Metoksi- ir metilgrupių formuojami vandeniliniai ryšiai sumažina energetinės netvarkos parametą amorfiniuose junginių sluoksniuose.
 - 4.5. Trifenilamino darinių energetinės netvarkos parametro mažėjimas lemia didesnius šių junginių skylių dreifinius judrius.

LITERATŪRA

1. MICHINOBU, T., et al. Novel design of organic donor-acceptor dyes without carboxylic acid anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014, 2(17), 3367-3372, ISSN 2050-7534.
2. UNGER, E.L., et al. Excitation energy dependent charge separation at hole-transporting dye/TiO₂ hetero interface. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012, 116(40), 21148-21156, ISSN 1932-7447.
3. JONO, R., et al. Theoretical study of the surface complex between TiO₂ and TCNQ showing interfacial charge-transfer transitions. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011, 2(10), 1167-1170, ISSN 1948-7185.
4. VILSMEIER, A., and HAACK, A. Über die einwirkung von halogenphosphor auf alkyl-formanilide. Eine neue methode zur darstellung sekundärer und tertiärer *p*-alkylamino-benzaldehyde. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1927, 60(1), 119-122, ISSN 0365-9496.
5. BATTISTUZZI, G., et al. An efficient palladium-catalyzed synthesis of cinnamaldehydes from acrolein diethyl acetal and aryl iodides and bromides. *Organic Letters*. 2003, 5(5), 777-780, ISSN 1523-7060.
6. ABDELWARETH, A. O., and BOLM, C. Iron(III) chloride in oxidative C-C coupling reactions. *Chemical Society Reviews*. 2009, 38, 2730-2744, ISSN 1460-4744.
7. MARCUS, R.A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. *Journal of Chemical Physics*. 1956, 24(5), 966-978, ISSN 1089-7690.
8. MARCUS, R.A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*. 1993, 65(3), 599-610, ISSN 1539-0756.
9. MARCUS, R.A. and SUTIN, N. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1985, 811(3), 265-322, ISSN 0005-2728.
10. GRATZEL, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of Chemical Research*. 2009, 42(11), 1788-1798, ISSN 0001-4842.
11. ZHANG, J., et al. A promising anchor group for efficient organic dye sensitized solar cells with iodine-free redox shuttles: a theoretical evaluation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, 1(44), 14000-14007, ISSN 2050-7496.
12. CHUNG, I., et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature*. 2012, 485, 486-489, ISSN 0028-0836
13. KRISHNA, A., et al. Novel hole transporting materials based on triptycene core for high efficiency mesoscopic perovskite solar cells. *Chemical Science*. 2014, 5(7), 2702-2709, ISSN 2041-6539.
14. OGOMI, Y., et al. CH₃NH₃Sn_xPb_(1-x)I₃ perovskite solar cells covering up to 1060 nm. *The journal of Physical Chemistry Letters*. 2014, 5(6), 1004-1011, ISSN- 1948-7185.
15. LYGAITIS, R. et al. Hole-transporting hydrazones. *Chemical Society Reviews*. 2008, 37, 770-788, ISSN 1460-4744.
16. KERUCKAS, J., et al. Influence of methoxy groups on the properties of 1,1-bis(4-aminophenyl)cyclohexane based arylamines: Experimental and theoretical approach. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22(7), 3015-3027, ISSN 1364-5501.
17. GAUTIER, S., and FRECHET, J.M.J. Phase-transfer catalysis in the Ullmann synthesis of substituted triphenylamines. *Synthesis*. 1987, 4, 383-385, ISSN 0039-7881.

-
18. REVA, I., et al. Vibrational spectrum and molecular structure of triphenylamine monomer: A combined matrix-isolation FTIR and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003, 5(18), 3844-3850, ISSN 1463-9084.
19. CHIU, K.Y., et al. Novel trends of electrochemical oxidation of amino-substituted triphenylamine derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005, 575(1), 95-101, ISSN 1572-6657.
20. YEH, S.J., et al. Electrochemical characterization of small organic hole-transport molecules based on the triphenylamine unit. *Electrochemistry Communications*. 2003, 5(5), 373-377, ISSN 1388-2481.
21. Ding, I.K., et al. Pore-filling of spiro-OMeTAD in solid-state dye sensitized solar cells: quantification, mechanism, and consequences for device performance. *Advanced Functional Materials*. 2009, 19(15), 2431-2436, ISSN 1616-3028.
22. HUANG, J.J., et al. Novel benzimidazole derivatives as electron-transporting type host to achieve highly efficient sky-blue phosphorescent organic light-emitting diode (PHOLED) device. *Organic Letters*. 2014, 16(20), 5398-5401, ISSN 1523-7060.
23. BAN, X., et al. Bipolar host with multielectron transport benzimidazole units for low operating voltage and high power efficiency solution-processed phosphorescent OLEDs. *Applied Materials & Interfaces*. 2015, 7(13), 7303-7314, ISSN 1944-8244.
24. HUNG, W.Y., et al. A carbazole-phenylbenzimidazole hybrid bipolar universal host for high efficiency RGB and white PHOLEDs with high chromatic stability. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, 21, 19249-19256, ISSN 1364-5501
25. BYEON, S.Y., et al. Carbazole-carboline core as a backbone structure of high triplet energy host materials. *Dyes and Pigments*. 2015, 120, 258-264, ISSN 0143-7208.
26. GU, X., et al. Bipolar host molecules for efficient electrophosphorescence: a quantum chemical design. *Journal of Physical Chemistry A*. 2010, 114(2), 965-972, ISSN 1520-5215.
27. YOON, K.S., and LEE, J.Y. Organic materials for deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*. 2012, 24(24), 3169-3190, ISSN 1521-4095.
28. TAO, Y., et al. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*. 2011, 40, 2943-2970, ISSN 1460-4744.
29. MALINAUSKAS, T., et al. Phenylethenyl-substituted triphenylamines: efficient, easily obtainable, and inexpensive hole-transporting materials. *Chemistry – A European Journal*. 2013, 19(44), 15044-15056, ISSN 1521-3765.
30. GUDEIKA, D., et al. New derivatives of triphenylamine and naphthalimide as ambipolar organic semiconductors: experimental and theoretical approach. *Dyes and Pigments*. 2014, 106, 58-70, ISSN 0143-7208.
31. KERUCKAS, J., et al. Influence of methoxy groups on the properties of 1,1-bis(4-aminophenyl)cyclohexane based arylamines: Experimental and theoretical approach. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22(7), 3015-3027, ISSN 1364-5501.
32. NISHIO, M. The CH/ π hydrogen bond in chemistry. Conformation, supermolecules, optical resolution and interactions involving carbohydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011, 13(31), 13873-13900, ISSN 1463-9084
33. BAASLER, H. Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study. *Physica Status Solidi B - Basic Research*. 1993, 175(1), 15-56, ISSN-1521-3951.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose:

1. Mimaite, Viktorija; Grazulevicius, Juozas Vidas; Ostrauskaite, Jolita; Jankauskas, Vygtintas. Synthesis and properties of triphenylamine-based hydrazones with reactive vinyl groups. *Dyes and Pigments*. 2012, 95(10), 47-52, ISSN 0143-7208.
2. Juozapavicius, Mindaugas; O'Regan, Brian; Anderson, Assaf Y.; Grazulevicius, Juozas Vidas; Mimaite, Viktorija. Efficient dye regeneration in solid-state dye-sensitized solar cells fabricated with melt processed hole conductors. *Organic Electronics*. 2012, 13(10), 23-30, ISSN 1566-1199.
3. Mimaite, Viktorija; Grazulevicius, Juozas Vidas; Laurinaviciute, Rasa; Volyniuk, Dmytro; Jankauskas, Vygtintas; Sini, Gjergji. Can Hydrogen Bonds Improve the Hole-Mobility in Amorphous Organic Semiconductors? Experimental and Theoretical Insights. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, 3(44), 11660-11674, ISSN 2050-7534.

Konferencijų pranešimų medžiagoje:

1. Mimaite, Viktorija; Grazulevicius, Juozas Vidas; Jankauskas, Vygtintas. Glass-forming triphenylamine derivatives as hole transporting materials // Baltic Polymer Symposium 2013 : Trakai, Lithuania, September 18-21, 2013 : programme and abstracts / Vilnius University, Kaunas University of Technology. Vilnius : Vilnius University Publishing House, 2013, p. 95.
2. Mimaite, Viktorija; Grazulevicius, Juozas Vidas; Jankauskas, Vygtintas. Triphenylamine-based semiconductors for application in optoelectronic devices // Solar energy for world peace : Istanbul, Turkey, August 17-19, 2013 / Johannes Kepler University Linz, p. 150.
3. Mimaite, Viktorija; Grazulevicius, Juozas Vidas; Ostrauskaite, Jolita; Jankauskas, Vygtintas. Synthesis, characterization and self-polymerization of electro-active monomers // Baltic Polymer Symposium 2012 : Liepaja, Latvia, September 19-22 : program and abstracts. Riga : Riga Technical University, 2012. p. 69.
4. Mimaite, Viktorija; Grazulevicius, Juozas Vidas; Ostrauskaite, Jolita; Jankauskas, Vygtintas. Triphenylamine-based hydrazones as organic semiconductors // International Symposium on Electronic/Optic Functional Molecules 2012 : Shanghai, China, March 11-13, 2012 / East China University of Science and Technology, p. P-31.
5. Mimaite, Viktorija; Ostrauskaite, Jolita; Grazulevicius, Juozas Vidas; Jankauskas, Vygtintas. Triphenylamine-based hydrazone monomers with vinyl

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Vardas Pavardė: Viktorija Mimaitė
Gimimo data: 1986 08 15
El. pašto adresas: viktorijamimaite@yahoo.com

Išsilavinimas ir darbo patirtis:

2015 09 – 2015 12	projekto „Ultraspartūs procesai skyliniuose ir bipoliniuose organiniuose puslaidininkiuose“ jaunesnioji mokslo darbuotoja Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje
2015 09 – 2015 12	projekto „Organinių elektroaktyvių medžiagų, skirtų efektyviems ir patikimiems optoelektroniniams prietaisams, sintezė ir tyrimai“ jaunesnioji mokslo darbuotoja Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje
2012 – 2015	projekto „Naujos organinių puslaidininkių struktūros naujos kartos (opto)elektroniniams prietaisams“ jaunesnioji mokslo darbuotoja Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje
2010 – 2011	projekto „Krūvininkus pernešančių hidrazonų, skirtų lankstiems optoelektronikos prietaisams, sintezė ir tyrimas“ inžinierė Kauno technologijos universiteto organinės technologijos katedroje
2011 – 2015	doktorantūros studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete
2009 – 2011	magistrantūros studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete
2005 – 2009	bakalauro studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete

PADEKA

Vadovui prof. Juozui Vidui Gražulevičiui už suteiktą galimybę vykdyti mokslinį darbą Polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

Dr. Gjergi Sini (*Sergi Pontuaz* universitetas) už žinias ir didelę pagalbą vykdant kvantinės chemijos skaičiavimus.

Dr. Jolita Ostrauskaitei už suteiktas žinias vykdant pirmąsias sintezės reakcijas ir charakterizuojant junginius.

Mindaugui Juozapavičiui (*Imperatoriškoji Londono kolegija*) ir kitiems mokslininkams už dažikliu sensibilizuotų saulės elementų gamybą ir jų ištyrimą.

Dr. Dmytro Volyniuk ir Dr. Vygintui Jankauskui už krūvininkų judrio matavimus susintetintų junginių sluoksniuose.

Marytei Krenevičienei ir Dr. Gretai Ragaitei už branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos matavimus.

Polimerų chemijos ir technologijos katedros darbuotojams už masių spektrometrijos, optinių ir terminių charakteristikų matavimus.

Dr. Jūratei Simokaitienei, Rasai Laurinavičiūtei, Eglei Stanislovaitytei, Dr. Aušrai Tomkevičienei ir Dr. Jonui Keruckui už patarimus ir diskusijas.

Visiems laboratorijos kolegoms už pagalbą ir draugišką atmosferą.

Šeimos nariams už visapusišką palaikymą.

Theoretical and experimental investigation of carbazole- and triphenylamine-based compounds for optoelectronic

ABSTRACT

Organic optoelectronics is a rapidly developing research field including chemistry, physics, materials science and engineering. Optoelectronic devices, such as organic light emitting diodes (OLEDs) and organic and hybrid photovoltaic cells (OPVs), have attracted attention of many chemistry laboratories and industry due to their application potential in large area displays, lightning, generation of green energy. OLED is one of most promising technology for flat panel displays and for lightning applications has entered into commercial uses. OPV has been interesting as new type energy source because of its low cost, simple manufacturing and large area capability.

The field of interest presented in this work is the design, synthesis and characterization of new charge transporting organic materials for dye sensitized solar cells (DSSCs) and phosphorescent organic light-emitting diodes (PHOLEDs). Carbazole- and triphenylamine-based derivatives represent one of the most widely investigated families of charge transporting materials. In order to obtain the desirable properties of compounds, various groups and substituents are attached to carbazole or triphenylamine molecule. Investigation of organic semiconductor families with the certain structural differences can provide information on structure-properties relationship, which is important for the optimization of optoelectronic devices.

The main aims of this work was synthesis and investigation of carbazole- and triphenylamine-based low-molar-mass organic semiconductors for optoelectronic devices. **The tasks proposed for the achievement of the above stated aim** are:

- Synthesis of carbazole derivatives with cyano groups as dyes for dye sensitized solar cells.
- Synthesis of carbazole derivatives having imidazole fragments.
- Synthesis of triphenylamine-based derivatives as hole transporting materials.
- Investigation of the properties of the synthesized compounds by experimental and computational methods.
- Estimation of the applicability of the synthesized materials in the structures of optoelectronic devices.

In this work new triphenylamine- and carbazole-based organic semiconductors were synthesized and characterized. Their thermal, optical, electrochemical, photoelectrical and photophysical properties were investigated.

Synthesized carbazole derivatives with cyano groups were analyzed as dyes for dye sensitized solar cells. It was determined, that structure of dyes ensures absorption in visible region up to 650 nm. Compounds with extended π -linker between carbazole fragment and cyano units show lower ionization potential, better light-harvesting and faster intermolecular charge transfer rates. It was found that dye with one carbazole unit and extended π -linker is most suitable for dye sensitized solar cells than the other synthesized dyes.

Triphenylamine-based hydrazones exhibit high thermal stability and form glasses with glass transition temperatures ranging from 32 °C to 56 °C. Their ionization potential values determined by cyclic voltamperometry are rather close and range from 4.88 eV to 4.93 eV. Compounds exhibit hole-transporting properties. The best hole drift mobility, exceeding $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at an electric field of $6.4 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, was observed for the film of compound having 1-methyl-4-vinylbenzene substituent. Hydrazone having methyl-phenyl substituent was used as hole transporting material for preparation of dye sensitized cells by melt process. The highest power conversion efficiency of device reached 0.075 %.

A series of carbazole-imidazole compounds were investigated as host materials for phosphorescence light emitting diodes. The synthesized compounds exhibit high thermal stability (399-487 °C) and glass transition temperatures (134-172 °C) which are required for host materials to improve characteristics of device. Carbazole-imidazole derivatives are expected to serve as appropriate host materials for blue phosphorescent emitters, their triplet energies range from 3.05 eV to 3.18 eV. Synthesized compounds should show bipolar charge transport, because of structural distortion between carbazole and imidazole moieties. Quite similar mobility of electron and hole was detected in the layer of compound having two imidazole fragments and *tert*-butyl groups.

Triphenylamine-twin compounds were synthesized as hole transporting materials. Compounds exhibit high thermal stability and form glasses with glass transition temperatures ranging from 71 °C to 77 °C. The influence of methoxy and methyl substituents on triphenylamine-twin compounds was analyzed. The σ

and π donor effect of methyl and methoxy groups, respectively, reduces the values of ionization potentials of triphenylamine derivatives. Substituted derivatives show better hole transport properties, because methoxy and methyl groups in the compounds decrease the energetic disorder parameter due to the potential of these groups to establish efficient H-bonds.

The main statements of doctoral thesis:

- The conjugated π -linker between carbazole and cyano units improve the performance of the derivatives of carbazole containing cyano groups in dye sensitized solar cells.
- Derivatives of carbazole and imidazole having electron-donating and accepting moieties can exhibit bipolar charge transport.
- Triphenylamine-based hydrazones and triphenylamine-twin compounds are capable of glass formation and demonstrate good hole-transporting properties.
- Formation of hydrogen bonds improve hole mobility of the methoxy and methyl substituted triphenylamine-twin compounds.

UDK 547.759+547.551.2+621.315.592](043.3)

SL344. 2016-05-11, 2,5 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz. Užsakymas 206.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas