



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Titas Deksnys

**NAFTILGRUPES TURINČIŲ KARBAZOLO
DARINIŲ SINTEZĖ, TYRIMAS BEI TAIKYMAS
ORGANINIUOSE ŠVIESOS DIODUOSE**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

Dr. Jūratė Simokaitienė

Kaunas, 2017

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**NAFTILGRUPES TURINČIŲ KARBAZOLO
DARINIŲ SINTEZĖ, TYRIMAS BEI TAIKYMAS
ORGANINIUOSE ŠVIOSOS DIODUOSE**

Baigiamasis magistro darbas
Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

Vadovas

Dr. Jūratė Simokaitienė

Recenzentas

Dr. Viktorija Mimaitė

Darbą atliko

Titas Deksnys

Kaunas, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

studento Tito Deksnio

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

„Naftilgrupės turinčių karbazolo darinių sintezė, tyrimas bei taikymas
organiniuose šviesos dioduose“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2017 m. _____ mėn. __ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Tito Deksnio**, baigiamasis darbas tema „Naftilgrupės turinčių karbazolo darinių sintezė, tyrimas bei taikymas organiniuose šviesos dioduose“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Turinys

Turinys	4
SANTRAUKA	5
SUMMARY	6
Santrumpos	7
Įvadas	10
1. Literatūros apžvalga	12
1.1 Organiniai puslaidininkiai	12
1.2 Organiniai šviesos diodai	14
1.2.2 Organinių šviesos diodų struktūros	15
1.3 Bipolinės organinės medžiagos	21
1.4 Terminiškai aktyvuojama užsdelsta fluorescencija pasižyminčios medžiagos	23
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	25
2.1 Aparatūra	25
2.2 Medžiagos	28
2.3 Eksperimentų aprašymas	29
3. Rezultatai ir jų aptarimas	34
3.1 Sintezė	34
3.2 Terminės savybės	35
3.3 Fotofizikinės savybės	37
3.4 Kompiuteriniai skaičiavimai	38
3.5 Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės	40
3.6 Organinių šviesos diodų struktūros ir charakteristikos	43
Išvados	49
Literatūros sąrašas	50

Deksnyš, Titas. Naftilgrupės turinčių karbazolo darinių sintezė, tyrimas bei taikymas organiniuose šviesos dioduose. *Taikomosios chemijos magistro* baigiamasis darbas / vadovas dr. Jūratė Simokaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, polimerų chemijos ir technologijos katedra.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija

Reikšminiai žodžiai: *naftilkarbazolas; Ullmann reakcija; bipolinė medžiaga; OLED.*

Kaunas, 2017. 55 p.

SANTRAUKA

Pastaruoju metu dedamos didelės pastangos naujų puslaidininkinių junginių paieškai. Šie junginiai plačiai naudojami optoelektroniniuose prietaisuose, tame tarpe organiniuose šviesos dioduose. Organiniams šviesos diodams skirti organiniai puslaidininkiai turi būti stabilūs, pasižymėti aukšta liuminescencijos kvantine išeiga, pernešti abiejų tipų krūvininkus bei emituoti tiek singletinius, tiek tripletinius fotonus.

Šiame darbe Ullmann metodu susintetinti nauji 9-(1-naftil)karbazolo dariniai su skirtingais donoriniais fragmentais.

Terminės junginių savybės ištirtos diferencinės skanuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės metodais. Jų terminio skilimo pradžios temperatūros nežemesnės negu 385 °C. Dauguma susintetintų junginių gali egzistuoti kietoje amorfinėje būsenoje.

Fotofizikinės junginių savybės ištirtos UV-VIS sugerties ir fluorescencijos spektrometrais. Junginiai sugeria elektromagnetinę spinduliuotę intervale nuo 210 iki 450 nm. Dauguma junginių kieti bandiniai fluorescuoja mėlynoje spektro dalyje ir tik vienas junginys pasižymi violetine fluorescencija.

Elektrocheminis naftilkarbazolo darinių stabilumas ištirtas ciklinės voltamperometrijos metodu. Dauguma junginių, išskyrus darinį su 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino pakaitais, yra elektrochemiškai stabilūs. Iš voltamperogramų buvo nustatytos junginių jonizacijos potencialų vertės, kurios išsidėsto intervale nuo 5,00 iki 5,40 eV.

Panaudojant susintetintą junginį 3,6-di(4,4'-dimetoksidifenilaminil)-9-(1-naftil)karbazolą kaip emiterį arba skyles pernešantį sluoksnį bei skirtingas elektronus pernešančias medžiagas sukonstruoti organiniai šviesos diodai. Didžiausiu išoriniu kvantiniu efektyvumu siekiančiu 3,3% pasižymėjo prietaisas, kuriame kaip emiteris buvo panaudotas 3,6-di(4,4'-dimetoksidifenilaminil)-9-(1-naftil)karbazolas.

Deksnys, Titas. SYNTHESIS, INVESTIGATION AND APPLICATION IN ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES OF CARBAZOLE DERIVATIVES CONTAINING NAPHTYL GROUPS: *Master's thesis in Applied Chemistry / supervisor dr. Jūratė Simokaitienė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology. Research area in: Physical Sciences, Chemistry. Key words: naphthylcarbazole; Ullmann reaction; bipolar compound; OLED. Kaunas, 2017, 55 p.*

SUMMARY

Search for new organic semiconductors has been of interest for many years. These compounds are used in optoelectronic devices such as organic light emitting diodes. Compounds for organic light emitting diodes should possess high stability, high luminescence quantum yield, good transport properties of both holes and electrons and to be able to exploit both singlet and triplet excitons.

New naphthylcarbazole based compounds with different donor moieties were synthesized by Ullmann coupling.

Thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The synthesized compounds display high thermal stability with 5 % weight loss temperatures exceeding 385 °C. Majority of the synthesized compounds can exist as amorphous solids.

Optical properties of naphthylcarbazole based compounds were investigated by UV-VIS and fluorescence spectroscopies. Compounds absorb electromagnetic radiation in the range of 210–450 nm. Thin films of the compounds emit in blue and purple region.

Electrochemical stability of the compounds were studied by cyclic voltammetry. All compounds were found to be electrochemically stable except compound with 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine moieties. Ionization potentials of the compounds estimated by cyclic voltammetry and are located in energy range from 5.0 to 5.4 eV.

Using 3,6-di(4,4'-dimethoxydiphenylaminy)-9-(1-naphthyl)carbazole as an emitter or in other cases as holes-transporting material, organic light-emitting diodes were fabricated. Device with 3,6-di(4,4'-dimethoxydiphenylaminy)-9-(1-naphthyl)carbazole as an emitter showed external quantum efficiency of 3,3%.

Santrumpos

λ_{max}^{FL}	– fluorescencijos spektrų maksimumo bangos ilgis
λ_{max}	– spektrų maksimumo bangos ilgis
$\lambda_{pradž}$	– spektrų pradžios bangos ilgis
μ_e	– elektronų dreifinis judris
μ_h	– skylių dreifinis judris
AND	– 9,10-di(naf-2-il)antracenas
Al	– aliuminis
Bg	– draustinės juostos plotis
BmPyPB	– 1,3-di[3,5-di(piridin-3-il)fenil]benzenas
Bphen	– 4,7-difenil-1,10-fenantrolinas
Ca	– kalcis
^{13}C BMR	– anglies branduolių magnetinis rezonansas
CDCl_3	– deuterintas chloroformas
CIE	– tarptautinės apšvietimo komisijos spalvotumo koordinatės
CRI	– spalvų perteikimo indeksas
CuI	– vario jodidas
CV	– ciklinė voltamperometrija
d	– dubletas
d	– sluoksnio storis
dd	– dvigubas dubletas
DMF	– dimetilformamidas
DMSO	– dimetilsulfoksidas
DSK	– diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
egzo	– egzoterminis procesas
EL	– elektroliuminescencija
EMS	– emisinis sluoksnis
endo	– endoterminis procesas
E_{ox}	– elektrocheminės oksidacijos pradžios potencialas
EPS	– elektronus pernešantis sluoksnis
ep	– nustatytas fotoelektronų emisijos spektrometrijos metodu
E_T	– tripletinės būsenos energija
Fc	– ferocenas

FL	– fluorescencija
$^1\text{H BMR}$	– protonų branduolių magnetinis rezonansas
HOMO	– didžiausios energijos užimta molekulinė orbitalė
I_p	– jonizacijos potencialas
IR	– infraraudonoji spektroskopija
$\text{Ir}(2\text{-phq})_3$	– tri(2-fenilchinolin)iridis
ITO	– indžio-alavo oksidas
J	– sukinių sąveikos konstanta
LiF	– ličio fluoridas
lit.	– literatūra
LUMO	– mažiausios energijos laisva molekulinė orbitalė
M	– molekulinė masė
m	– multipletas
m.d.	– milijoninės dalys
MS	– masių spektrometrija
NPB	– N,N' -di(1-naftil)- N,N' -difenil-(1,1'-difenil)-4,4'-diaminas
OLED	– organinis šviesos diodas
PEDOT:PSS	– poli(3,4-etilendioksitiofenas)-poli(stirensulfonatas)
PO15	– 2,8-di(difenilfosforil)-dibenzotiofenas
s	– singletas
SiBN	– 4,4'-di(4''-trifenilsilil)fenil-1,1'-dinaftalenas
SPS	– skyles pernešantis sluoksnis
t	– tripletas
TAPC	– 4,4'-cikloheksilidenbis[N,N -di(4-metilfenil)benzenaminas]
TADF	– termiškai aktyvuojama užsdelstoji fluorescencija
TCTA	– tris(4-karbazol-9-ilfenil)aminas
$T_{des-5\%}$	– temperatūra, kuriai esant medžiaga praranda 5 % masės
teor.	– teorinis
TGA	– termogravimetrinė analizė
THF	– tetrahidrofuranas
T_{kr}	– kristalizacijos temperatūra
T_{lyd}	– lydymosi temperatūra
TOF	– lėkio trukmė
TPBi	– 2,2',2''-(1,3,5-benzintriil)-tris(1-fenil-1- H -benzimidazolas)
T_s	– stiklėjimo temperatūra

U_0 – paviršiaus potencialas
UV – ultravioletinis
UV–VIS – ultravioletinis-regimasis

Įvadas

Organiniai šviesos diodai (OLED) plačiai tyrinėjami dėl savo potencialo, kaip energetiškai efektyvūs ir potencialiai nebrangūs prietaisai pritaikomi ekranų pramonėje ir apšvietimo reikmėms. Organiniai prietaisai priešingai nei neorganiniai yra lengvai suformuojami. Jų sluoksniai gali būti liejami ar užgarinami ant įvairiausių paviršių. Šios savybės leidžia kurti lanksčius, smūgiams bei dūžiams atsparius, lengvus prietaisus ir atveria galimybes ieškant naujų pritaikymo galimybių.

Dažniausiai apšvietimui yra naudojama baltai šviečiantys prietaisai. Pagrindinis siekis šioje rinkoje yra didinti prietaisų energetinį efektyvumą bei mažinti prietaiso gamybos kaštus ir padaryti juos technologiškai kuo paprastesnius, kas spartintų jų pramoninę gamybą.

Darbartiniuose baltuose OLED naudojama keletas emisinių sluoksnių, kad būtų gautas prietaisas spinduliuojantis šviesą visame regimosios spinduliuotės spektre. Tokia prietaiso struktūra yra ganėtinai sudėtinga, sluoksnių stabilumas nėra vienodas bei spinduliuotė gali kisti keičiantis įtampai. Dėl paprastumo, ekonominio patrauklumo bei technologinių ypatumų vieno emisinio sluoksnio baltos spinduliuotės prietaisai yra ypač tinkami pramoniniam pritaikymui.

Siekiant gauti didelio efektyvumo vieno emisinio sluoksnio OLED naudojamos bipolinės medžiagos, sudarytos suderinus elektronų donorinius ir akceptorinius fragmentus vienoje molekulėje bei pasižyminčios subalansuota skylių bei elektronų pernaša. Efektyviai krūvininkų injekcijai iš elektrodo į krūvininkų pernašos sluoksnį svarbu užtikrinti tinkamą energetinių HOMO ir LUMO lygmenų suderinamumą.

Vienas iš naujausių būdų gauti efektyviam prietaisui su vienu emisiniu sluoksniu yra naudoti junginius, kurie pasižymi eksimerine emisija [1]. Eksimerinės emisijos juostos dažniausiai yra pasislinkusios ilgesnių bangų pusėn, todėl kartu su monomero emisija gali būti gaunamas platus emisinis spektras.

Darbo tikslas: Susintetinti ir ištirti naujus 9-(1-naftil)karbazolo darinius, skirtus organiniams šviesos diodams.

Uždaviniai:

- susintetinti naujus 9-(1-naftil)karbazolo darinius su 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino, 10*H*-fenoksazino, 10*H*-fentiazino donoriniais fragmentais;
- ištirti darinių termines, optines, fotofizikines, elektrochemines, fotoelektrines savybes;
- Panaudoti 3,6-di(4,4'-dimetoksidifenilaminil)-9-(1-naftil)karbazolą formuojant organinius šviesos diodus ir ištirti jų charakteristikas.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Organiniai puslaidininkiai

Pastaruoju metu vis didesnis dėmesys yra kreipiamas organinių puslaidininkių sintezei. Ieškoma junginių, kurie pasižymėtų tinkamomis fizikinėmis, elektrocheminėmis, optinėmis, fotoelektrinėmis savybėmis bei būtų tinkami optoelektroninių prietaisų pritaikymui.

Priklausomai nuo junginių savybių ir ypač jų elektroninės sandaros, organiniai puslaidininkiai, skirstomi į tris grupes:

- p-tipo (skylinius),
- n-tipo (elektroninius),
- bipolinius, t. y. abiejų tipų krūvininkus pernešančius.

Skyliniu laidumu pasižymi elektronų donorinės medžiagos. Šios medžiagos pasižymi žemu jonizacijos potencialu. Jo dydis priklauso nuo chromoforų esančių molekulėje sudėties, nuo π elektronų konjuguotos sistemos dydžio, nuo erdvinės molekulės struktūros ir kt. Elektroniniu laidumu pasižymi elektronų akceptorinės medžiagos. Bipoliniai puslaidininkiai yra medžiagos, savo sudėtyje turinčios donorines ir akceptorines grupes. Struktūriniu požiūriu organiniai puslaidininkiai skirstomi į polimerus, mažamolekulinius stiklus ir mažamolekulinių puslaidininkių ir inertiškų polimerų molekulinis mišinys (kietuosius tirpalus). Organinių puslaidininkių panaudojimo sritys:

- organiniai šviesos diodai,
- elektrofotografija,
- fotovoltiniai elementai (saulės baterijos),
- organiniai plonasluoksniai tranzistoriai,
- ir kitos.

Norint, kad organiniai junginiai perneštų krūvį (elektronus), reikalinga tam tikra konjuguota π elektronų sistema, polimero ar mažamolekulinio junginio struktūroje. Tokią elektronų sistemą turi antracenas [2] ir kiti policikliniai angliavandeniliai [3]. Konjuguotos molekulės lengviausiai gali būti sužadintos molekulėse vykstant π - π^* elektronų perėjimui, kur energetinių lygmenų tarpas dažniausiai yra lygus 1,5-3 eV [4]. Panašaus dydžio energetinis tarpas yra neorganiniuose puslaidininkiuose. Galima teigti, kad organinių junginių π -konjuguotos

sistemos taip pat gali pasižymėti panašiomis savybėmis, tačiau organiniai junginiai sunkiau perneša krūvininkus nei neorganiniai puslaidininkiai, dėl silpnesnių *van der Valso* jėgų, lyginant su tvirtais kovalentiniais ryšiais neorganiniuose puslaidininkiuose, tokiuose kaip silicis ar galio arsenidas [5].

Susidomėjimas organinių junginių panaudojimu elektronikoje stipriai vystėsi praėjusio šimtmečio viduryje. 1958–1959 metais buvo atrasti fotolaidūs polimerai [5]. Nuo to laiko, literatūroje buvo aprašyta daugybė fotolaidžių polimerų [6].

1960–1970 metais elektroliuminescencijos atradimas antraceno kristaluose paskatino žmones gilintis ir bandyti naudoti organinius junginius šviesą skleidžiančiuose prietaisuose [2].

Žymus proveržis naudojant organines medžiagas organiniuose fotoluminescuojančiuose prietaisuose buvo 1978–1979 metais, kai buvo sukonstruotas elektroliuminescencinis šviesos diodas, sudarytas iš dviejų plonų organinių sluoksnių, kurių kiekvienas atitinkamai pernešė skyles ar elektronus. Tai buvo vienas pirmųjų kartų, kai mažos molekulinės masės aromatiniai aminorai buvo panaudoti krūviui pernešti [7].

Organiniai puslaidininkiai, krūvininkus pernešančios medžiagos yra naudojamos įvairiuose prietaisuose: kopijavimo aparatų fotoreceptoriuose, lazeriniuose spausdintuvuose ir moderniuose fakso aparatuose, vaizduokliuose, šviestuvuose, saulės elementų komponentuose, organiniuose plonasluoksniuose tranzistoriuose ir kt.

2007 metais organinių šviesos diodų išaugusi pasiūla leidžia juos efektyviai panaudoti pigiose plokščių ekranų technologijose ir apšvietimo reikmėms [8]. Taip pat išaugo susidomėjimas ir specialus dėmesys mėlyną šviesą emituojantiems šviesos diodams, nes jie pasižymi geresnėmis savybėmis nei raudonos ar žalios šviesos prietaisai, lyginant spektro plotį ar spalvos grynumą.

Dažniausiai apšvietime naudojami baltos spalvos diodai. Siekiant gauti baltą šviesą skleidžiančius prietaisus dažniausiai yra naudojami medžiagų mišiniai, atskiri sluoksniai ar net atskiri prietaisai spinduliuojantys mėlyną, raudoną ir žalią šviesą.

1.2 Organiniai šviesos diodai

Norint palengvinti organinių šviesos diodų panaudojimą įvairiose komercinėse srityse reikia, kad jie būtų ganėtinai paprastos struktūros, kurią galima sukonstruoti greitai, lengvai ir be didelių išlaidų, lyginant su sudėtingos struktūros organiniais šviesos diodais dominuojančiais rinkoje.

Teigiamos daugiasluoksnių elektroluminescencinių prietaisų savybės:

- spinduliuoja visame matomos šviesos spektre,
- leidžia puikiai atskirti krūvio injekcijos, pernašos ir emisijos funkcijas skirtingiems sluoksniams, kas nulemia pastebimą efektyvumo ir ilgaamžiškumo padidėjimą [9],
- naudojami norint subalansuoti krūvininkų injekciją ir padidinti organinių šviesos diodų efektyvumą [7,10].

Neigiamos daugiasluoksnių elektroluminescencinių prietaisų savybės [11]:

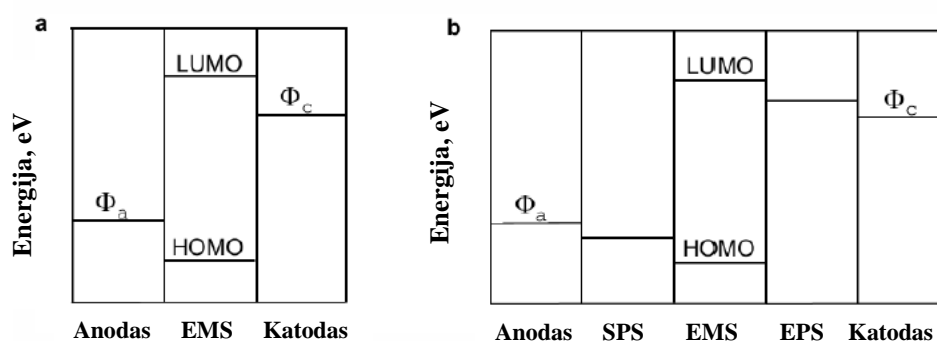
- sunku pagaminti prietaisus liejimo būdu, nes vienas sluoksnis tirpdo anksčiau palietą sluoksnį,
- didėjant sluoksnių skaičiui mažėja šviesos pralaidumas,
- greitesnė terminė degradacija, dėl naudojamos didelės srovės, kuri yra reikalinga norint pasiekti tinkamą skaistumą,
- skirtinga degradacija ir stabilumas atskiruose sluoksniuose,
- žemas energinis efektyvumas, didėjant įtampai, dėl padidėjusio srovės tankio, norint gauti pakankamą prietaiso funkcionavimą,
- sunkesnė ir brangesnė gamyba.

Nepaisant trūkumų daugiasluoksniai prietaisai yra dažnai taikomi praktikoje norint subalansuoti krūvininkų injekciją bei pagerinti organinių šviesos diodų efektyvumą [7].

Pastaruoju metu vis didesnis dėmesys yra skiriamas baltos spinduliuotės prietaisams, kurie yra ekranų pramonės pagrindas [12]. Be to šie prietaisai ateityje turi didelį potencialą būti naudojami, kaip vieninteliai apšvietimo šaltiniai, kurie yra žymiai pigesni ir efektyvesni nei tradiciniai kaitriniai ar fluorescenciniai šviesos šaltiniai [13,14].

1.2.2 Organinių šviesos diodų struktūros

Vieno funkcinio sluoksnio prietaisuose (1.1 a pav.) organiniam emisiniam sluoksniui (EMS) naudojama medžiaga turi pasižymėti aukštu kvantiniu efektyvumu, pakankamai geru skylių ir elektronų injekcija bei judriu. Kadangi daugelis junginių nepasižymi šiomis savybėmis, daugi sluoksniai prietaisai yra kuriami norint pagerinti krūvininkų injekciją ir judrį. Pagrindė, OLED efektyvumą apsprendžia krūvininkų balansas, eksitonų irimas ir kvantinis efektyvumas. Šviesos dioduose skylių judris yra limituojamas injekcijos, o elektronų judris limituojamas sunkumais, kurie atsiranda esant sąveikai metaliniams elektrodams su organiniais junginiais.



1.1 pav. OLED energijos lygmenų diagramos (a – vieno sluoksnio, b – daugi sluoksniu prietaiso su skylių pernašos (SPS), elektronų pernašos (EPS) bei emisiniu sluoksniu (EMS))

Norint sukonstruoti efektyvų elektroluminescencinį prietaisą didelis dėmesys turi būti skiriamas energinių barjerų sureguliuavimui, kad nebūtų sunkumų elektronų ir skylių injekcijai. Jei energiniai sluoksniai yra prastai suderinti ir tarp šalia esančių sluoksnių susidaro dideli barjerai, krūvininkų pernaša bus silpna [15]. Norint pagerinti krūvininkų pernašą galima sumažinti energinius barjerus tarp sluoksnių įterpiančiomis papildomus sluoksnius su geru giminingumu elektronams ar skylėms (1.1 b pav.). Ryškus išorinio kvantinio efektyvumo bei prietaiso skaistumo parametrų padidėjimas buvo pastebėtas koreguojant krūvio pernašos barjerus šviesos dioduose [16]. Tai buvo pasiekta naudojant papildomus elektronų pernašos ir skylių pernašos junginių sluoksnius [17]. Naujo EPS įterpimas į dviejų sluoksnių šviesos diodą su p-tipo emiteriu, ne tik sumažina barjerą elektronų injekcijai, bet ir tarnauja, kaip skylės blokuojantis sluoksnis, dėl aukšto EPS jonizacijos potencialo. Taip pat SPS kombinacija su n-tipo emiteriu (pvz. aliuminio chinolinu) [18] gali pagerinti OLED veikimą, šiuo atveju, SPS pagerina skylių injekciją ir blokuoja elektronus.

Balti OLED šiuo metu yra dėmesio centre dėl galimybės juos naudoti apšvietimui. Balta OLED spinduliuotė gaunama dviem būdais: sujungiant pirmines spalvas (raudoną, žalią ir mėlyną) arba papildomas spalvas (oranžinę ir mėlyną). Šiais dviem būdais stengiamasi aprėpti visą regimosios spinduliuotės spektrą (nuo 380 nm iki 780 nm).

Šie du būdai dar skirstomi pagal prietaiso struktūras:

- šeimininko-svečio sistema,
- daugiasluoksnė struktūra,
- eksipleksinės/eksimerinės emisijos struktūra,
- emisiniam sluoksniui naudojant vieną junginį,
- ir kita.

Šeimininko-svečio: formuojant fosforescuojančius šviesos diodus emisiniam sluoksniui naudojamos sistemos sudarant mišinius, kai naudojama aukštesne tripletine energija pasižymintis junginys šeimininkas (donoras), kuris yra legiruotas žemesne tripletine energija pasižyminčiu emiteriu svečiu (dažikliu, preidu ar akceptoriumi), kas nulemia tripletinės energijos pernašą iš šeimininko svečiui. Junginys, kuris naudojamas, kaip emiteris gali generuoti krūvininkus ir taip būti sužadintas tiesiogiai arba sužadintas gavus energiją iš šeimininko. Taigi šviesos emisija gali būti gauta iš abiejų svečio ir šeimininko, kur bendram rezultate yra įmanoma gauti baltą šviesą.

Daugiasluoksnėse stuktūrose balta spinduliuotė gali būti gaunama sumaišant skirtingus emisija pasižyminčius sluoksnius. Emituojančių sluoksnių didžiausios energijos užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) ir mažiausios energijos laisvos molekulinės orbitalės (LUMO) lygmenys yra suderinami taip, kad tarp šalia esančių sluoksnių nesusidarytų per dideli energijos barjerai. Tokiose struktūrose eksitonų rekombinacinė zona ir emisijos spalva stipriai priklauso nuo emisinio sluoksnio storio ir prijungtos įtampos. Taip pat norint kontroliuoti eksitonų rekombinacinę zoną yra naudojami blokuojantys sluoksniai. Šie sluoksniai turi atitinkamas HOMO ir LUMO vertes, kas stabdo skyles iš anodo ir elektronus iš katodo.

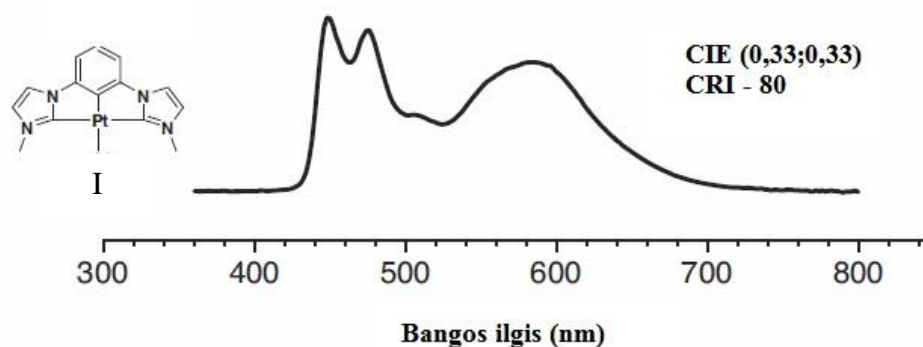
Emisiniam sluoksniui naudojant vieną junginį prietaisas yra žymiai paprastesnis savo struktūra lyginant su prietaisais, kuriuose yra naudojama daug sluoksnių. Emisiniam sluoksniui naudojant vieną junginį yra siekiama, kad šis junginys sugebėtų šviesti visame regimosios spinduliuotės spektre, tačiau tokių pilnai visą regimosios spinduliuotės spektrą aprėpiančių junginių nėra. Dažniausiai junginiai nepasižymi visiškai pilna regimosios šviesos spektro fotoluminescencija, o tik fluorescencijos maksimumu aukštos energijos, mėlynos spinduliuotės, srityje.

Įvairiausiais būdais yra bandoma sukonstruoti efektyvius ir ilgai tarnaujančius prietaisus keičiant jų sudėtyje esančius organinius junginius bei pačią prietaiso struktūrą [19]. Sudarant sistemas iš mėlynai fluorescuojančių ir kitomis spalvomis fosforescuojančių junginių, siekiama gauti itin aukštu efektyvumu bei ilgaamžiškumu pasižyminčius prietaisus, baltai emituojančius organinius šviesos diodus. Dažniausiai naudojant tokią hibridinių prietaisų struktūrą tarp skirtingų spalvų emisinių sluoksnių įterpiamas papildomas sluoksnis norint atskirti singletinius ir tripletinius eksitonus [20,21].

Norint išvengti daugiasluoksnių prietaisų gamybos ir stabilumo problemų buvo pristatyta nauja prietaiso konfigūracija, turinti tik vieną emisinį sluoksnį [21]. Šiuose prietaisuose fosforescuojančios medžiagos yra įterpiamos, kaip priedas į mėlyno fluorescuojančio junginio (fluoroforo) sluoksnį, taip sudarant bendrą vienalytį emisinį sluoksnį. Tinkami fluoroforai turi pasižymėti ne tik efektyvia mėlyna fluorescencija, bet taip pat aukšta tripletine energija, abiejų krūvininkų pernaša ir geru terminiu stabilumu.

Pagrindiniai kriterijai nusakantys baltos spalvos šviesos šaltinio kokybę: tarptautinės apšvietimo komisijos spalvos koordinatės (CIE) ir spalvų perteikimo indeksas (CRI). Aukščiausios kokybės baltos spinduliuotės apšvietimo prietaisai turi turėti koordinatės artimas (0,33;0,33) ir perteikimo indeksą didesnę nei 80 [22].

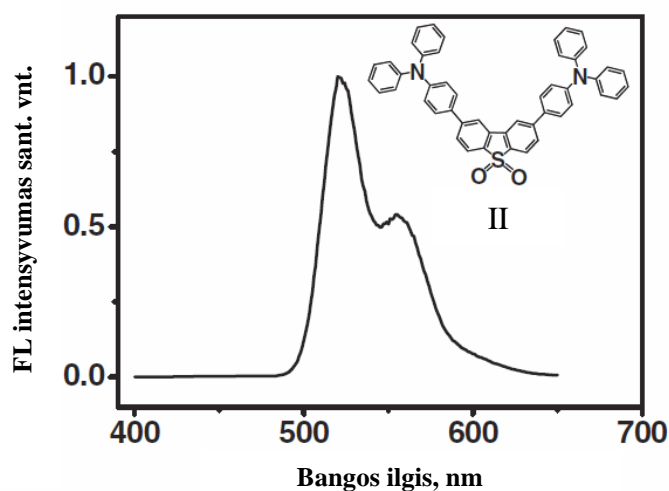
Arizonos universiteto mokslininkams pavyko sukonstruoti baltą šviesos diodą, kurio CIE – (0,33;0,33), o perteikimo indeksas siekia 80 [23]. Šiame šviesos diode buvo panaudotas jų pačių sumodeliuotas platinos kompleksas [24] (I), kurio struktūra matyti paveiksliuke 1.2.



1.2 pav. Platinos komplekso I FL spektras, molekulinė struktūra, CIE ir CRI vertės

Jie sukonstravo baltą šviesą emituojantį prietaisą: ITO/PEDOT:PSS/20nm TAPC/ 25nm (10:45:45) I:TAPC:PO15/10nm PO15/30nm BmPyPB/LiF/Al, kurio struktūra buvo optimizuota keičiant **I** koncentracijas šviesos diodo emituojančiame sluoksnyje. Prietaiso fluorescencijos spektras matyti 1.2 paveiksle. Šis prietaisas pasižymi ganėtinai aukštu vidiniu kvantiniu efektyvumu ($\eta=20,1\%$), kuris yra vienas aukštesnių aprašytų literatūroje eksimerinių baltų organinių šviesos diodų.

Patį aukščiausią vidinį kvantinį efektyvumą ($\eta=26,6\%$) baltos spinduliuotės prietaise pavyko užfiksuoti mokslininkams iš Kinijos [25]. Jie panaudojo mėlyną fluoroforą 2,8-di[4-difenilamino)fenil]dibenzotiofen-S,S-dioksidadą (**II**), kurio struktūra ir fluorescencijos spektras matyti 1.3 paveiksle.



1.3 pav. Junginio **II** normalizuotas FL spektras (77 K temperatūroje) ir molekulinė struktūra

Šis junginys buvo pasirinktas dėl mėlynos emisijos ir gebėjimo pernešti abiejų tipų krūvininkus. Kartu panaudojant gerai žinomą oranžinį fosforescuojantį junginį tri(2-fenilchinolin)iridį ($\text{Ir}(2\text{-phq})_3$), buvo sukonstruotas efektyvus, vieną emituojantį sluoksnį turintis, hibridinis baltos spinduliuotės organinis šviesos diodas. Prietaiso struktūra: ITO/30nm NPB/10nm TCTA/30nm 0,1% $\text{Ir}(2\text{-phq})_3$:**II** /30nm TPBI/1,5nm LiF/Al. Gautas prietaisas pasižymėjo efektyvia EL su žema įjungimo įtampa – 2,4 V, 53,5 cd/A srovės efektyvumu bei 67,2 lm/W galios efektyvumu. Šis pavyzdys puikiai iliustruoja, kad įmanoma gauti didelio efektyvumo hibridinį baltos spinduliuotės prietaisą su vieninteliu emituojančiu sluoksniu ir ganėtinai paprasta struktūra, perpratus priedo ($\text{Ir}(2\text{-phq})_3$) koncentracijos priklausomybę našumui.

Iš apžvelgtų šaltinių matyti, kad geromis savybėmis pasižymi balti organiniai šviesos diodai su vienu hibridiniu emituojančiu sluoksniu, kuriame molekuliniai eksitonai formuoja eksimerus [26, 27, 28].

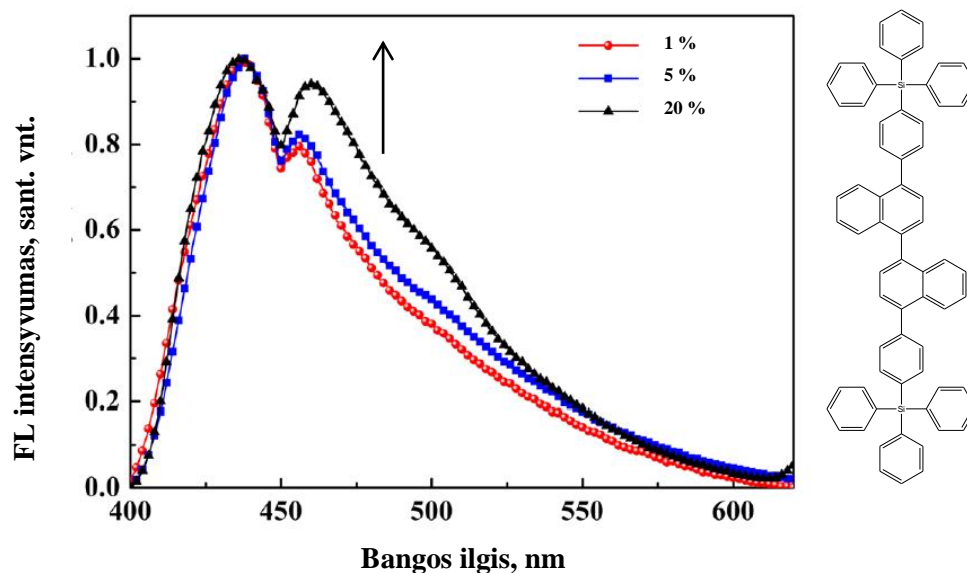
Tobulinant prietaisus didėja jų efektyvumas ir mažėja gamybos kaštai. Vienas iš būdų norint sumažinti prietaisų kainą yra naudoti vieno funkcinio sluoksnio prietaisą, kuriame susidarytų efektyvi emisija.

Šviesos dioduose galimos kelios emisijos: molekulinė emisija sužadintoje būsenoje ar emisija tarp dviejų molekulių: eksimerinė, elektromerinė, eksipleksinė ar elektroleksinė. Dviejų molekulių emisija gali būti apibūdinta, kaip elektriškai subalansuota būseną, susidaranti veikiant energijai ir besikeičiant krūvims tarp kaimyninių molekulių bei galinti emituoti iš singletinės arba tripletinės sužadintos būsenos. Abiejų tipų sužadintos būsenos gali būti generuojamos optiškai, naudojant tam tikrą spinduliuotę, arba elektriškai. Priklausomai nuo sužadinimo tipo šias būsenas galima užfiksuoti fotoluminescencijos ar elektroluminescencijos (EL) spektre [29].

Eksimerinės/eksipleksinės emisijos sistemose pasitelkiama susidariusių sužadintos būsenos kompleksų (eksimerų, eksipleksų) emisija. Šie kompleksai yra trumpalaikiai ir susidaro dėl sąveikos tarp vienos sužadintos ir kitos nesužadintos molekulės. Jei kompleksą sudaro vienodos molekulės jis bus vadinamas eksimeru, jei skirtingos – eksipleksu. Susidaręs kompleksas degraduoja spinduliuodamas. Susidariusio komplekso emisijos spektras lyginant su atskirai kiekvienos molekulės emisijos spektru būna platesnis ir pasislinkęs ilgesnių bangų pusėn.

Jau yra gerai žinoma, kad eksimerų susidarymas iš esmės keičia šviesą emituojančios molekulės elektrines savybes ir yra puikus įrankis norint pagerinti ar net iš dalies kontroliuoti organinių optoelektroninių prietaisų darbą [30].

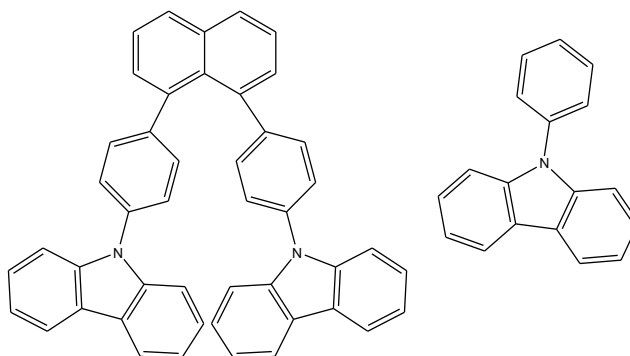
Eksimerinės emisijos ypatybes pavyko užfiksuoti Šanchajaus universiteto mokslininkams. Jie susintetino naują mėlynos spinduliuotės emiterį 4,4'-di(4''-trifenilsilil)fenil-1,1'-dinaftaleną (**III**) [31]. Atlikus terminius tyrimus buvo užfiksuota aukšta stiklėjimo temperatūra (T_s) 159 °C, kuri prisideda prie stabilumo ir galimai turi įtakos bendram prietaiso efektyvumui. Buvo sukonstruoti prietaisai su skirtingomis **III** koncentracijomis šeimininko 9,10-di(naf-2-il)antreaceno (AND) sluoksnyje ir skirtingais papildomais elektronų pernašos sluoksniais (TPBi ir Bphen). Fluorescencijos spektre yra matomos dvi emisijos juostos: viena iš jų buvo priskirta monomero emisijai, o antroji susidariusių eksimerų emisijai (1.4 pav.). Atliekant tyrimus buvo pastebėta, kad didinant **III** koncentraciją yra fiksuojamas emisijos juostos praplatėjimas ir poslinkis ilgesnių bangų pusėn. Didėjant koncentracijai didėja molekulių tarpusavio sąveikos tikimybė, taip pat didėjant eksimerinių fotonų susidarymo tikimybei.



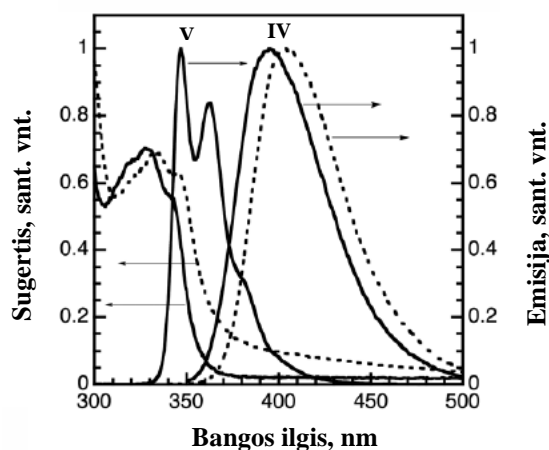
1.4 pav. AND ir **III** plėvelių normalizuoti FL spektrai su skirtingomis **III** koncentracijomis (1, 5 ir 20 %) ir junginio **III** struktūra

Eksimerinė emisija taip pat gali būti pasitelkta norint gauti aukštas CRI vertes, nes eksimerai pasižymi plačiu emisijos spektru [32]. Eksimerinės emisijos junginių fluorescencijos ir absorbcijos spektrai nepersidengia dėl eksimerinės emisijos pasislinkimo ilgesnių bangų pusėn lyginant su kiekvienu iš junginių FL spektrais. Toks atsiskyrimas mažina fluorescencinį gesinimą ir nulemia aukštesnę fluorescencinę kvantinę išeigą. Ypač didelis dėmesys turėtų būti kreipiamas mėlynos spinduliuotės dariniams, nes jiems nebūdingos ilgos fluorescencijos gyvavimo trukmės.

Dar vienas pavyzdys, kaip susidariusių eksimerų emisijos spektrai keičiasi buvo užfiksuotas J. Y. Hu su kolegomis, kurie lygindami du junginius užfiksavo vidinės eksimerinės emisijos egzistavimą [33]. Jie susintetino junginį 1,8-di(4-(*N*-karbazolil)fenil)naftaleną (**IV**) (1.5 pav.), kurio struktūroje du fenilkarbazolo fragmentai yra prijungti prie 1,8-naftaleno pozicijų. Palyginimui buvo tirtas fenilkarbazolas (**V**).



1.5 pav. Junginių **IV** ir **V** struktūros



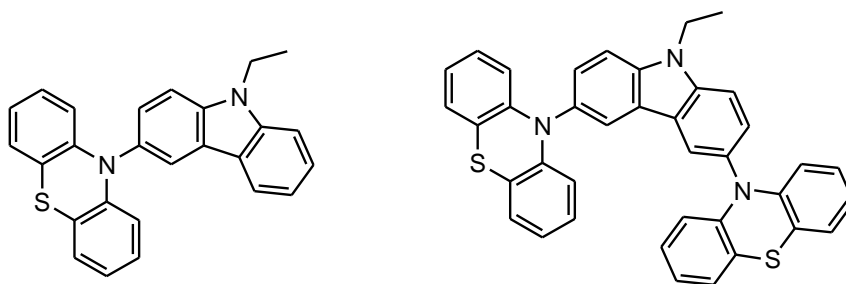
1.6 pav. Junginio IV normalizuoti sugerties ir emisijos spektrai (tirpalo toluene – tiesi linija, sluoksnio - punktyrinė), palyginimui V emisijos spektras (tiesi linija)

Užrašius emisijos spektrą (1.6 pav.) buvo pastebėta, kad spektras pasislenka ilgesnių bangų pusėn, tampa vientisas – turintis vieną maksimumą ir praplatėja. Toks spektras buvo priskirtas stipriai vidinei intramolekulinei eksimerinei emisijai. Vėliau panaudojant šį junginį, kaip šeimininką buvo sukonstruotas prietaisas, kuris pasižymėjo 6,5 % išoriniu kvantiniu efektyvumu prie 100 cd/m^2 .

1.3 Bipolinės organinės medžiagos

Siekiant gauti didelio efektyvumo, vieno sluoksnio, organinius šviesos diodus naudojamos medžiagos, sudarytos suderinus elektronų donorinius ir akceptorinius fragmentus vienoje molekulėje bei pasižyminčios subalansuota skylių bei elektronų pernaša [34]. Efektyviai krūvininkų injekcijai iš elektrodo į krūvininkų pernašos sluoksnį svarbu užtikrinti tinkamą energetinių HOMO ir LUMO lygmenų suderinamumą. Tai galima pasiekti emisiniam sluoksniui panaudojant bipolines medžiagas. Tai medžiagos, kurios pasižymi tiek skylių, tiek elektronų krūvininkų pernaša. Visgi bipolinių puslaidininkų, pasižyminčių aukštu krūvininkų judriu bei aukšta liuminescencijos kvantine išeiga, pasirinkimas nėra didelis [35].

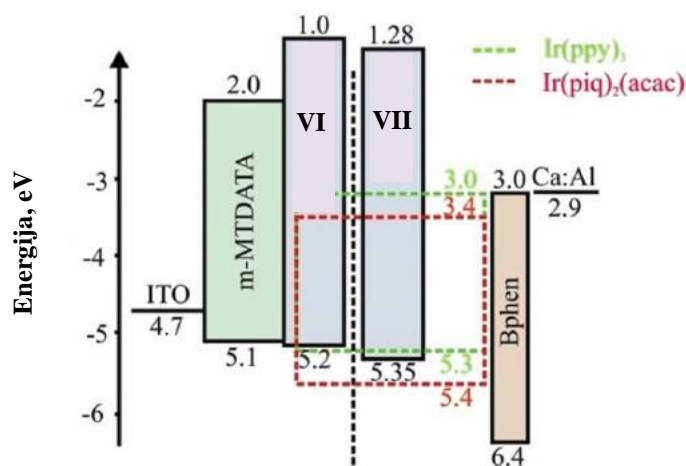
Kelis iš nedaugelio bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis pasižyminčius junginius pavyko sumodeliuoti ir susintetinti kolegoms iš mūsų mokslinės grupės [36]. Susintetinti junginiai kurių struktūrose prie centrinio karbazolo fragmento prijungtas vienas ar du fentiazino fragmentas (**VI**, **VII**) (1.6 pav.).



1.6 pav. Junginių VI ir VII struktūros

Krūvio pernašos savybės buvo ištirtos lėkio trukmės metodu (TOF). Junginių VI ir VII molekulinės struktūros yra panašios, todėl jų elektronų ir skylių dreifinių judrių vertės μ_e ir μ_h mažai skiriasi. Abu susintetinti junginiai pasižymi bipolinėmis krūvio pernašos savybėmis. Junginio VII sluoksniui užfiksuotas $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ elektronų dreifinis judris (μ_e) esant $6,73 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui. Skylių dreifinio judrio (μ_h) vertės tam pačiam junginiui VII yra viena eile žemesnės nei elektronų– $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ esant $6 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui.

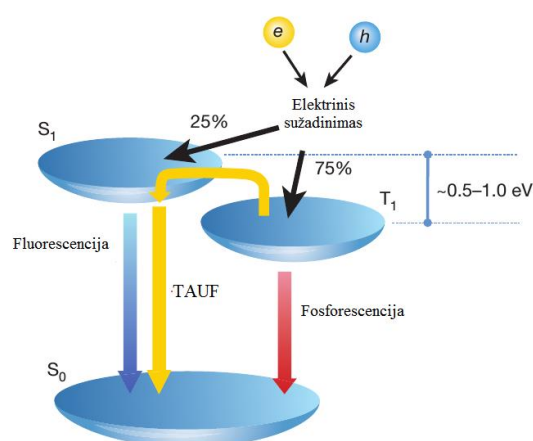
Junginiai VI ir VII buvo panaudoti, kaip matricos emisiniams sluoksniams, konstruojant fosforescuojančius OLED (1.7 pav.). Tris[2-fenil-piridinoto- C^2,N]iridis(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) ir di[2-(1-izocholnolinil- N)fenil- C](2,4-pentandionato- O^2,O^4)iridis(III) ($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$) naudoti, kaip emiteriai emisiniuose sluoksniuose. Taip pat buvo naudota 4,4',4''-tris[fenil(m-tolil)amin]trifenilaminas (m-MTDATA) skylių pernašos sluoksniui, 4,7-difenil-1,10-fenantrolinas (Bphen) elektronų pernašos sluoksniui ir skylių blokavimui. Buvo sukonstruoti žalios ir raudonos emisijos OLED. Ištyrus prietaisų charakteristikas pastebėta, kad prietaise su papildomu SPS (m-MTDATA) lyginant su prietaisu, kuriame papildomo SPS nėra, OLED skaitis išaugo iki dešimties kartų, o įsijungimo įtampa sumažėjo 30 %.



1.7 pav. OLED struktūros su junginiais VI ir VII

1.4 Termiškai aktyvuojama uždelsta fluorescencija pasižyminčios medžiagos

Organiniuose prietaisuose elektriškai injektuotos skylės ir elektronai rekombinuoja sudarydami singletinius ir tripletinius eksitonus santykiu 1:3 [37]. Dėl šios priežasties tradiciniai fluorescenciniai junginiai šviesos dioduose gali pasiekti tik 25 % vidinį elektroliuminescencinį kvantinį efektyvumą, nes po elektrinio sužadavimo šviesos emisijai geba įdarbinti tik singletinius eksitonus. Šiuo atveju tripletiniai eksitonai deaktyvuojasi be spinduliavimo. Iki 100 % vidinį kvantinį efektyvumą gali pasiekti sunkieji metalai (iridis, platina ar osmis) [38], tačiau ateityje norima atsisakyti šių metalų naudojimo prietaisuose dėl jų didelės kainos, mažų išteklių, toksiškumo bei žemo stabilumo. Kaip alternatyva, didelio dėmesio susilaukė termiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija (TADF), kuri yra įmanoma dėl atgalinio vidinio sistemos perėjimo konvertuojantis tripletinės energijos eksitonams į singletinius [39,40,41] (1.8 pav.).



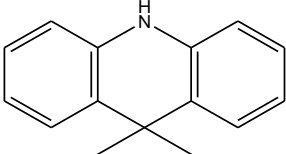
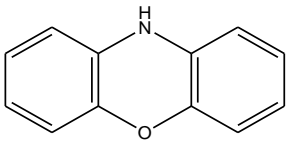
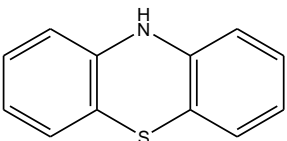
1.8 pav. TADF veikimo schema

Norint sumodeliuoti ir susintetinti TADF savybėmis pasižyminčią molekulę, pagrindinis principas yra, kad HOMO ir LUMO energetiniai lygmenys nepersidengtų. TADF savybėmis pasižyminčiuose junginiuose tarp sužadintos singletinės ir tripletinės būsenos yra labai mažas energinis tarpas (ΔE_{ST}). Mažėjant ΔE_{ST} atgalinis vidinis sistemos energijos perėjimas greitėja. Mažas energetinių lygmenų persidengimas yra reikalingas efektyviai spinduliuotės emisijai. Todėl konstruojant naujoviškus efektyvius prietaisus, kuriuose panaudojamos TADF savybėmis pasižyminčios medžiagos, reikia optimizuoti lygmenų energinį tarpą ir HOMO LUMO lygmenų persidengimą. Remiantis šiuo principu buvo sumodeliuota daugybė organinių TADF emitterių

[42,43,44]. Daugelis iš jų turi struktūrą, kurioje vyksta vidumolekulinė krūvio pernaša ir molekulėje esantys donoriniai bei akceptoriniai fragmentai sumodeliuoti taip, kad būtų statmeni vienas kito atžvilgiu.

Tarp daugelio aprašytų TADF junginių galima pastebėti, kad dažnai yra naudojami panašūs donoriai. Naujausiuose straipsniuose naudojami donoriai dažnai būna trijų šešianarių ciklų sistemos su skirtingais hetero atomais (1.1 lent.).

1.1 lentelė. TADF junginiuose dažnai naudojami donoriniai fragmentai

9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas (VIII)	10H-fenoksazinas (IX)	10H-fentiazinas (X)
		

Naudojant šiuos donorinius fragmentus HOMO ir LUMO energetiniai lygmenys persidengia nežymiai, todėl tokiuose junginiuose pasireiškia stipri vidumolekulinė krūvio pernaša [45]. 1.1 lentelėje pateikti donoriniai fragmentai yra panašūs, tačiau jų geometrinės struktūros skiriasi bei priklauso nuo hetero atomo esančio centrinėje fragmento dalyje.

Organiniai šviesą emituojantys junginiai, kurie gali panaudoti tiek singletinius tiek ir tripletinius eksitonus, pasižymi aukštu elektronų konvertavimo į fotonus efektyvumu, kas laidžia nenaudojant brangių tauriųjų metalų iš jų gaminti didelio efektyvumo OLED. TADF turintys donorines ir akceptorines grupes, kuriuose vyksta krūvio pernaša yra vieni perspektyviausių junginių norint pasiekti aukštą prietaisų efektyvumą. Yra manoma, kad TADF šviesos diodų technologija bus pagrindinė technologija kurios pagalba bus gaminami ateities naujos kartos šviesos diodai.

Organiniai puslaidininkiai priklausomai nuo junginiams būdingų savybių gali būti naudojami optoelektroninių prietaisų funkciniuose sluoksniuose, kaip skirtingą funkciją atliekantys sluoksniai. Tie patys organiniai junginiai gali būti naudojami skirtinguose optoelektroninių prietaisų funkciniuose sluoksniuose.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1 Aparatūra

Masių spektrometrija (MS)

Masių spektrai užrašyti *Waters ZQ 2000* masės spektrometru (cheminės jonizacija (APCI⁺), bandinių paėmimo konuso įtampa 25 V).

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

Branduolių magnetinio rezonanso (¹H BMR) spektrai užrašyti *Bruker Avance III* (400 MHz, ¹H) spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Kai kuriuose bandiniuose vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta naudojant deuterintą chloroformą (CDCl₃) arba deuterintą dimetilsulfoksidą (DMSO).

Infraraudonoji spektroskopija (IR)

IR spektras užrašytas *Perkin Elmer Spectrum GX* spektrometru. Bandinys buvo paruoštas bandinį sumaišius su KBr ir supresavus į tablebę.

Ultravioletinė ir regimoji spektroskopija (UV)

Bandinių plėvelių sugerties regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės spektrai užrašyti *Avantes AvaSpec-2048 XL* spektrometru. Bandinių plėvelės paruoštos liejant tirpalus ant kvarcinių stikliukų. Tirpalai liejimui gauti ištirpinus medžiagas tetrahidrofurane (THF). Tirpalų koncentracija 2,5 g/l.

Fluorescencinė spektroskopija

Bandinių plėvelių fluorescencinės emisijos spektrai užrašyti *Edinburgh Instruments FLS980* spektrometru kambario temperatūroje. Spektų registracijos greitis 1 nm/s. Bangos ilgis λ pateiktas nm. Bandinių plėvelės paruoštos liejant tirpalus ant kvarcinių stikliukų. Tirpalai liejimui gauti ištirpinus medžiagas tetrahidrofurane (THF). Tirpalų koncentracija 2,5 g/l.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Junginių DSK termogramos užrašytos *TA DSC Q2000* diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru, azoto atmosferoje, kaitinimo ir vėsavimo greitis 10 °C/min.

Termogravimetrija analizė (TGA)

Junginių TGA kreivės buvo registruojamos *TA Q50* aparatu, azoto atmosferoje, kaitinimo greitis 20 °C/min.

Lydimosi temperatūros nustatytos kapiliare *Electrothermal MEL-TEMP* aparatu.

Ciklinė voltamperometrija (CV)

Junginių CV kreivės užrašytos naudojant *micro-AUTOLAB III* aparatūrą. Bandymai atlikti trijų elektrodų celėje, naudojant anglies darbinį, standartinį platinos ir lyginamąjį Ag/AgNO₃ elektrodus. Bandyams kaip elektrolitas naudotas tetrabutilamonio perchlorato tirpalas bevandeniam dichlormetane (0,1 M), skenavimo greitis 100 mV/s. Kalibracija atlikta naudojant standartinę ferocenas/ferocenas⁺ (Fc/Fc⁺) redokso sistemą. Jonizacijos potencialas I_p^{CV} apskaičiuojamas pagal formulę $I_p^{CV} = 4,8 + E_{pr}^{vsFc}$, kur E_{pr}^{vsFc} yra oksidacinės kreivės pradžia lyginant su ferocenu, apskaičiuota iš pirmojo redokso ciklo.

Fotoemisijos metodas

Junginių jonizacijos potencialai I_p^{ep} išmatuoti fotoemisijos ore metodu [46, 47]. Bandiniai paruošti vakuuminio užgarinimo būdu ant stiklo plokštelės su laidžiu indžio-alavo oksido (ITO) sluoksniu. Prijungus nuolatinę 300V įtampą ir apšvitinus skirtingo bangos ilgio UV spinduliuote, išmatuotas fotosrovės stipris ir ekstrapoliuojant į abscisių ašį nustatytos I_p^{ep} vertės.

Krūvininkų dreifinis judris (μ) nustatytas lėkio trukmės metodu (TOF) [48]. Paruošta daugiasluoksnė struktūra (ITO/tiriamas junginys/Al). Bandiniai matavimams paruošti liejant sluoksnius iš tiriamų junginių tirpalų toluene ant švaraus ITO padengto stiklinio pagrindo. Krūviai yra generuojami sluoksnio paviršiuje apšviečiant impulsais, kuriuos skleidžia lazeris Nd:YAG (impulso trukmė yra 25 ps, bangos ilgis 355 nm). Prijungus įtampą ir trumpu šviesos impulsu fotogeneravus krūvininkus stebimas jų perėjimo srovės impulsas, iš kurio trukmės t_t nustatomas krūvininkų judris (skylių, kai apšviečiamas anodas). Talpinis zondas prijungiamas, kad padidintų elektrometro dažnį matuojant paviršiaus potencialo augimą dU/dt . Perdavimo trukmė t_t tiriamos medžiagos su pernešančia medžiaga yra nustatoma iš kreivės užsilenkimo dU/dt perėjime dviguboje skalėje. Kitais atvejais, kai perėjimo srovės sklaida yra didesnė, naudojama logaritminė skalė. Laidumo judris yra skaičiuojamas pagal formulę $\mu = d^2/U_0 t_t$, čia: d yra sluoksnio storis, U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

Kompiuteriniai skaičiavimai

Kompiuterinio modeliavimo metodu naudojant Gaussian 09 skaičiavimų paketą, DFT B3LYP/6-31G* metodu optimizuotos susintetintų junginių geometrinės konfigūracijos.

Prietaisų konstravimas

Visi prietaisai buvo pagaminti vakuuminio organinių sluoksnių ir metalinių elektrodų užgarinimo metodu ant anksčiau paruoštų ITO sluoksniu dengtų stiklo paviršių. CuI [49] buvo naudojamas, kaip skyles pernešantis sluoksnis (SPS). Kalcis (Ca) padengtas aliuminiu (Al) buvo naudotas, kaip elektrodas.

Elektroliuminescencija (EL)

OLED EL spektrai užrašyti *Ocean Optic USB2000* spektrometru.

2.2 Medžiagos

9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas, $C_{15}H_{15}N$, 99%

10H-fenoksazinas (Acros organics), $C_{12}H_9NO$, 97%

10H-fentiazinas (Aldrich), $C_{12}H_9NS$, 98%

1-jodnaftalenas (Aldrich), $C_{10}H_7I$, 97%

9H-karbazolas (Reachim), $C_{12}H_9N$, 98%

18-krauneteris-6 (Aldrich), $C_{12}H_{24}O_6$, 99%

Kalio jodatas (Lachema), KIO_3 , 98%

Kalio jodidas (Lachema), KI , 99%

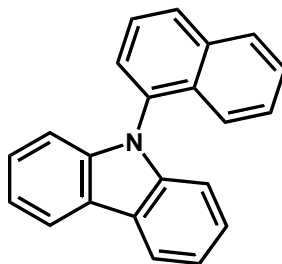
Kalio karbonatas (Reachim), K_2CO_3 , 99%

Varis (Aldrich), Cu , 99%

Organiniai tirpikliai buvo gryninti, valyti ir džiovinti pagal standartinius metodus [50].

2.3 Eksperimentų aprašymas

9-(1-naftil)karbazolas (1)



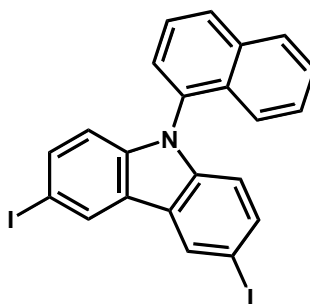
Susintetintas pagal modifikuotą Ullmann metodiką, aprašytą literatūroje. [51]. 0,8g (4,8 mmol) 9*H*-karbazolo ir 3,65g (14,3 mmol) 1-jodnaftaleno ištirpinama 10 ml dichlorbenzeno. Reakcija vykdoma argono atmosferoje, įberiama katalitinis kiekis 18-krauneterio-6. Reakcijos mišinio temperatūra pakeliama iki 130 °C, įdedama 5,2 g (38 mmol) K₂CO₃, pakėlus temperatūrą iki 150 °C sudedama 1,2 g (19,2 mmol) vario (Cu). Reakcija vykdoma argono atmosferoje, 185 °C temperatūroje, 24 val. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas). Reakcijai pasibaigus, varis ir neorganinės druskos nufiltruojamos, tirpiklis nudistiliuojamas. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas: heksanas). Junginys iškristalintas iš heksano. Gauta balta kristalinė medžiaga.

Išeiga: 76 % (1,1 g). C₂₂H₁₅N, M = 293 g/mol.

T_{lyd} = 124 – 125 °C (lit. T_{lyd} = 123 – 124 °C [52]).

MS (ESI⁺), m/z (%): 293,3 ([M], 100%), 294,3 ([M+H]⁺, 50%)

3,6-dijod-9-(1-naftil)karbazolas (2)



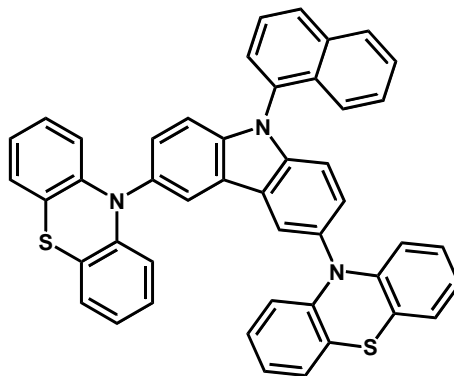
Susintetintas pagal Tucker jodinimo metodiką [53]. 10ml ledinėje acto rūgštyje, 110 °C temperatūroje ištirpinama 0,8g (2,7 mmol) junginio **1**. Į tirpalą įdedama 0,6g (3,6 mmol) KI ir porcijomis sudedama 0,78g (3,6 mmol) KIO₃. Reakcija vykdoma ~2 val. acto rūgšties virimo temperatūroje. Vėliau karštas reakcijos mišinys atvėsinaamas ir nudekantuojamas. Junginys iškristalintas iš dietilo eterio. Gauta baltos spalvos kristalinė medžiaga.

Išeiga: 69% (1 g). C₂₂H₁₃I₂N, M = 545 g/mol.

$$T_{\text{lyd}} = 139 - 142 \text{ } ^\circ\text{C}$$

^1H BMR (400MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 6,68 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H), 7,05 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 1H), 7,25 (t, $J = 7,3\text{Hz}$, 1H), 7,53 – 7,43 (m, 4H), 7,57 (t, $J = 7,7\text{Hz}$, 1H), 7,93 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 1H), 7,98 (d, $J = 8,2\text{Hz}$, 1H), 8,38 (d, $J = 1,4\text{Hz}$, 2H).

3,6-di(fentiazin)-9-(1-naftil)karbazolas (3)



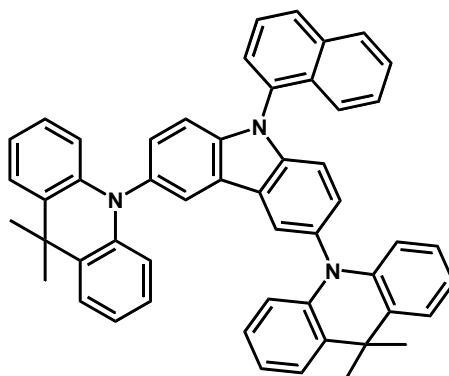
Susintetintas pagal modifikuotą Ullmman metodiką, aprašytą literatūroje [51]. 0,15g (0,27 mmol) 3,6-dijod-9-(1-naftil)karbazolo (2) ir 0,16g (0,82 mmol) fentiazino ištirpinama 2 ml dichlorbenzeno, įberiama katalitinis kiekis 18-krauneteris-6 argono atmosferoje. 130 °C temperatūroje į reakcijos mišinį įdedama 0,3 g (2,2 mmol) K_2CO_3 , pakėlus temperatūrą iki 150 °C sudedama 0,07 g (1 mmol) Cu. Reakcija vykdoma argono atmosferoje, 185 °C temperatūroje, 7 val. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: dichlormetanas/heksanas, 1:4). Reakcijai pasibaigus, varis ir neorganinės druskos nufiltruojamos, tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas ištirpintas mažame kiekyje chloroformo, nusodintas į metanolį ir nufiltruotas. Gauta gelsva amorfinė medžiaga.

Išeiga: 21% (0,039 g). $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}_2$, $M = 687$ g/mol.

MS (ESI⁺), m/z (%): 687,5 ([M], 100), 688,5 ([M+H]⁺, 50).

^1H BMR (400MHz, DMSO, δ , m.d.): 6,24 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 6,83 (t, $J = 7,4$ Hz, 1,1 Hz, 4H), 6,91 (t, $J = 8,2$, 1.6 Hz, 4H), 7,06 (dd, $J = 7,5$, 1.5 Hz, 4H), 7,25 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,36 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,43 (dd, $J = 8,6$, 2.0 Hz, 2H), 7,56 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,69 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,86 (m, 1H), 7,97 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 8,23 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 8,30 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 8,57 (d, $J = 1,9$ Hz, 2H).

3,6-di(9,9-dimetil-9,10-dihidroakridin)-9-(1-naftil)karbazolas (4)



Susintetintas analogiškai kaip junginys **3**. Naudota 0,1g (0,18 mmol) 3,6-dijod-9-(1-naftil)karbazolo (**2**), 0,12g (0,56 mmol) 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino, 2 ml dichlorbenzeno, katalitinis kiekis 18-krauneterio-6, 0,2 g (1,4 mmol) K_2CO_3 , 0,05 g (0,75 mmol) Cu. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas: dichlormetanas/heksanas, 1:4). Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas: dichlormetanas/heksanas, 1:4). Produktas ištirpintas mažame kiekyje chloroformo, nusodintas į metanolį ir nufiltruotas. Gauta balta amorfinė medžiaga.

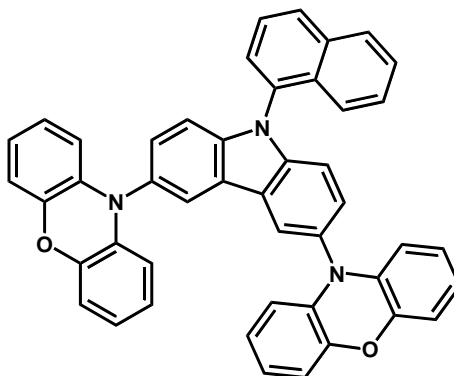
Išleiga: 27% (0,036 g). $C_{52}H_{41}N_3$, $M = 707$ g/mol.

MS (ESI⁺), m/z (%): 707,43 ([M], 100), 708,43 ([M+H]⁺, 50)

¹H BMR (400MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 1,72 (s, 12H), 6,40 (dd, $J = 8.0$ Hz, 0,9 Hz, 4H), 6,92 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H), 6,98 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H), 7,30 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,33 (dd, $J = 8,6$ Hz, 1,7 Hz, 2H), 7,47 (dd, $J = 7,6$ Hz, 1,5 Hz, 4H), 7,54 (t, $J = 7,6$ Hz 1H), 7,61 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,65 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,77 (t, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,84 (d, $J = 6,6$ Hz, 1H), 8,10 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,14 (m, 3H).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 141,92, 141,62, 135,80, 134,98, 133,65, 130,81, 130,05, 129,59, 129,50, 128,74, 127,42, 127,02, 126,83, 126,31, 126,03, 125,55, 125,14, 124,83, 123,28, 120,42, 114,31, 112,74, 36,02, 31,28.

3,6-di(fenoksazin)-9-(1-naftil)karbazolas (5)



Susintetintas analogiškai kaip junginys **3**. Naudota 0,1g (0,18 mmol) 3,6-dijod-9-(1-naftil)karbazolo (**2**), 0,1g (0,55 mmol) fenoksazino, 2 ml dichlorbenzeno, katalitinis kiekis 18-krauneterio-6, 0,2 g (1,4 mmol) K_2CO_3 , 0,05 g (0,7 mmol) Cu. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas: dichlormetanas/heksanas, 1:4). Junginys iškristalintas iš metanolio/chloroformo (10:1). Gauta žalsva kristalinė medžiaga.

Išeiga: 37% (0,045 g). $C_{46}H_{29}N_3O_2$, $M = 655$ g/mol.

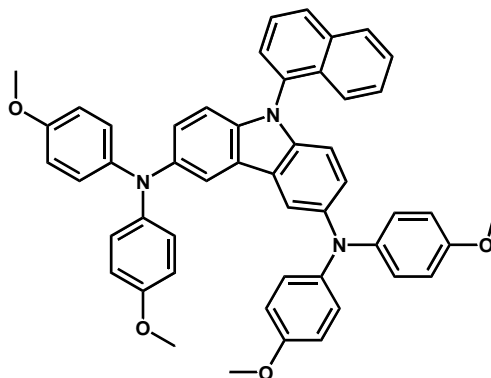
$T_{lyd} = 353-354$ °C.

MS (ESI⁺), m/z (%): 655,4 ([M], 100), 656,4 ([M+H]⁺, 50).

¹H BMR (400MHz, $CDCl_3$, δ , m.d.): 6,09 (d, $J = 7,8$ Hz, 1,4 Hz, 4H), 6,66 (t, $J = 7,6$ Hz, 1,6 Hz, 4H), 6,72 (t, $J = 6,5$ Hz 4H), 6,77 (d, $J = 1,5$ Hz, 4H), 6,79 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H), 7,35 – 7,30 (m, 1H), 7,40 (dd, $J = 8,6$ Hz, 1,9 Hz, 2H), 7,62 – 7,52 (m, 2H), 7,71 (t, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,86 – 7,78 (m, 2H), 8,16 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,24 – 8,19 (m, 3H).

¹³C BMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ , m.d.): 144,02, 142,01, 135,11, 134,95, 133,26, 131,42, 130,72, 129,72, 128,99, 128,77, 127,47, 127,05, 126,79, 125,99, 125,55, 124,74, 123,21, 123,07, 121,18, 115,36, 113,45, 113,09.

3,6-di(4,4'-dimetoksidifenilaminil)-9-(1-naftil)karbazolas (6)



Susintetintas bakalauro studijų metu ir aprašytas bakalauro baigiamajame darbe. Susintetintas analogiškai kaip junginys **3**. Naudota 0,5g (0,9 mmol) 3,6-dijod-9-(1-naftil)karbazolo (**2**), 0,63 g (2,75 mmol) 4,4'-dimetoksidifenilamino, 2,5 ml dichlorbenzeno, katalitinis kiekis 18-krauneterio-6, 1 g (7,3 mmol) K_2CO_3 , 0,23 g (3,65 mmol) Cu. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (dichlormetanas/heksanas, 1:1). Produktas ištirpintas mažame kiekyje acetono, nusodintas į metanolį ir nufiltruotas. Gauta žalsva amorfinė medžiaga.

Išeiga: 74% (0,5g). $C_{50}H_{41}N_3O_4$, $M = 747$ g/mol.

MS (ESI⁺), m/z (%): 747,3 ([M], 100), 748,3 ([M+H]⁺, 55).

¹H BMR (400MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 3,68 (s, 12H, -OCH₃), 6,75 – 6,91 (m, 18H), 6,98 (d, $J=8,2$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J=8,7$ Hz, 1H), 7,44 (t, $J=7,1$ Hz, 1H), 7,60 (t, $J=7,1$ Hz, 1H), 7,64 – 7,78 (m, 4H), 8,14 (d, $J=8,3$ Hz, 1H), 8,17 (t, $J=8,3$ Hz, 1H). ¹³C BMR

IR, (cm⁻¹): 3038, 2994, 2929 (ν , Ar C–H); 2831 (ν , -OCH₃); 1504, 1479, 1456 (ν , Ar C=C); 1317, 1296, 1267 (ν , Ar C–N); 1238 (ν , -C–O–C); 865, 825, 801, 773, 730 (γ , Ar C–H).

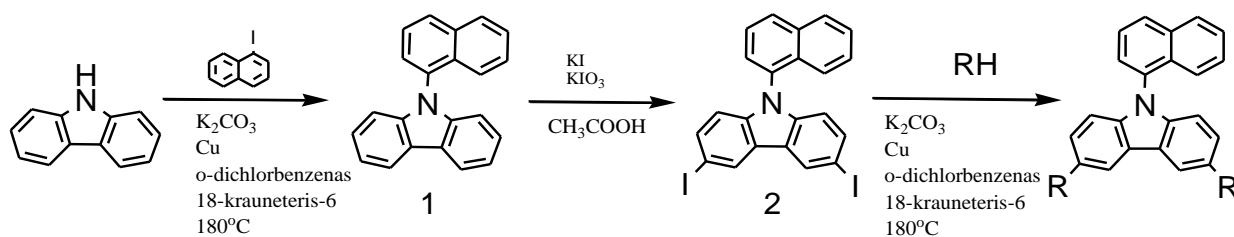
3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Sintezė

Atlikus trijų pakopų sintezę buvo susintetinti nauji 9-(1-naftil)karbazolo dariniai (**3–6**) su 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino, 10*H*-fenoksazino, 10*H*-fentiazino donoriniais fragmentais. Sintezės eiga pateikta 3.1 schemeje.

Pirmiausia buvo susintetintas tarpinis produktas 3,6-dijod-9-(1-naftil)karbazolas (**2**). Jis buvo gautas dviejų stadijų reakcijos metu. Prie 9*H*-karbazolo, pagal modifikuotą Ullmann metodiką [51], naudojant 18-krauneterį-6, kaip katalizatorių, K₂CO₃ ir varį buvo prijungtas 1-jodnaftalenas ir gautas junginys **1**. Vėliau, naudojant Tucker jodinimo sąlygas [53], junginys **1** jodintas verdančioje acto rūgštyje, naudojant jodido-jodato oksidacinę sistemą, gautas tarpinis produktas 3,6-dijod-9-(1-naftil)karbazolas (**2**). Toliau taikant modifikuotą Ullmann metodiką [51] naudojant atitinkamą arilaminą ar heterociklą, susintetintą junginį **2** bei reakcijoje dalyvaujant elementiniam variui, kalio karbonato bazei ir 18-krauneteriui-6, gauti junginiai **3–6**. Reakcijų eiga sekama plonasluoksne chromatografija. Gauti junginiai gryninami kolonėlinės chromatografijos būdu. Junginiai **3**, **4** ir **6** išsėdinti į metanolį, junginys **5** buvo iškristalintas chloroformo:metanolio (1:10) tirpiklių mišinyje.

Gautų junginių struktūros patvirtintos ¹H, ¹³C BMR ir masių spektrometrijos metodais.



	3	4	5	6
R				

3.1 schema. **3–6** junginių sintezės schema

3.2 Terminės savybės

Naujų junginių **3–6** terminės savybės buvo nustatytos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais.

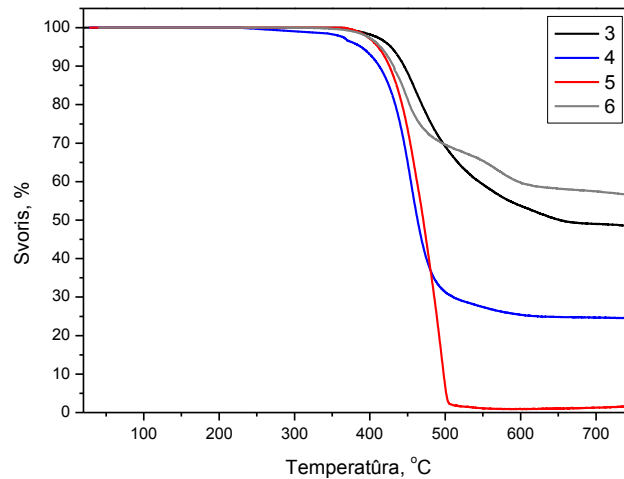
Susintetintų 3,6-dipakeistų 9-(1-naftil)karbazolo darinių **3–6** lydimosi, kristalizacijos ar stiklėjimo temperatūros bei temperatūros, prie kurių fiksuojami 5% masės nuostoliai, nurodytos 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Junginių **3–6** terminės savybės

Junginys	$T_{\text{lyd}}, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kr}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{des-5\%}}, ^\circ\text{C}$
3	-	81	-	428
4	-	83	-	388
5	357, 380	-	260, 359	411
6	-	117	-	413

T_s – stiklėjimo temperatūra, T_{lyd} – lydimosi temperatūra, T_{kr} – kristalizacijos temperatūra, nustatytos DSK metodu (kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ aplinkoje). $T_{\text{des-5\%}}$ - temperatūra, prie kurios fiksuojami 5% masės nuostoliai, nustatyta TGA metodu (kaitinimo greitis 20 °C/min, N₂ aplinkoje).

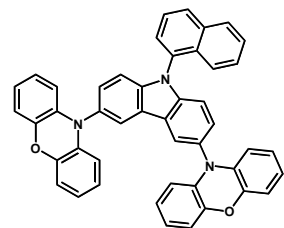
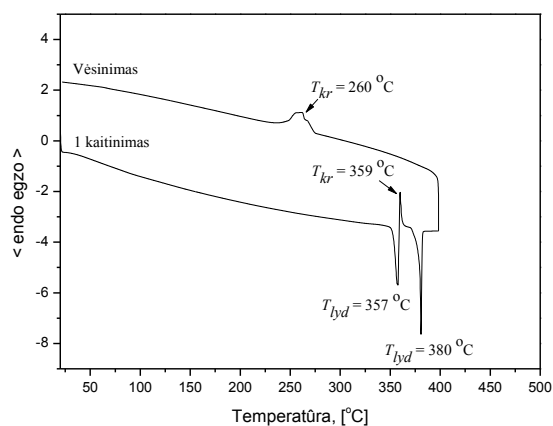
Medžiagų terminis patvarumas tirtas TGA metodu azoto aplinkoje kaitinant 20 °C/min greičiu (3.1 pav.). Junginių **3–6** temperatūros vertės, kurioms esant fiksuojami 5% masės nuostoliai, išsidėsto keturiasdešimties laipsnių intervale. Visi susintetinti junginiai yra patvarūs esant žemesnei negu 385 °C. Aukštesnėje už šią temperatūrą prasideda junginių terminis skilimas, kurio metu stebimas masės mažėjimas. Toks ganėtinai aukštas terminis stabilumas šiuos junginius leidžia naudoti prietaisų gamybai, kur šių medžiagų sluoksniai gali būti formuojami vakuuminio užgarinimo būdu.



3.1 pav. Junginių **3–6** TGA kreivės

Susintetintų junginių terminiai virsmi buvo tirti DSK metodu. Junginiai **3**, **4** ir **6** išskirti, kaip amorfinės medžiagos. Šių junginių termogramose 2-ojo kaitinimo metu fiksuojama tik virsmo „stiklas-skystis“ signalai, atitinkamai prie 81 °C, 83 °C ir 117 °C temperatūros. Taigi aukščiausia stiklėjimo temperatūra pasižymi junginys **6** su di-4,4'-dimetoksidifenilamino pakaitais. Tam įtakos gali turėti molekulės liaunumas lyginant su junginiais **3–4**, kuriuose pakaitai yra standesni. Junginio **6** difenilamino fragmentų sukimasis apie C-N ryšį yra laisvesnis nei pakaitų junginiuose **3–5**.

Junginys **5** yra kristalinis, tai rodo 1-ojo kaitinimo metu termogramoje užfiksuoti du endoterminiai signalai ties 357 ir 380 °C (3.2 pav.). Tai galima paaiškinti dviejų skirtingų kristalinių struktūrų susiformavimu, pirmajai išsilydžius ties 357 °C junginys vėl išsikristalina 359 °C temperatūroje susidarant antrajai kristalinei struktūrai, kuri išsilydo ties 380 °C. Vėsinant bandinį jis išsikristalina 260 °C temperatūroje.



3.2 pav. Junginio **5** 1-ojo kaitinimo ir vėsinimo DSK kreivės

3.3 Fotofizikinės savybės

Susintetintų junginių **3–6** kietų bandinių sugerties (3.3 pav.) ir fluorescencijos (3.4 pav.) UV-VIS elektromagnetinės spinduliuotės srityje spektrai buvo užrašyti kambario temperatūroje. Spektrų duomenys pateikti 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Junginių **3–6** kietų bandinių fotofizikinės charakteristikos

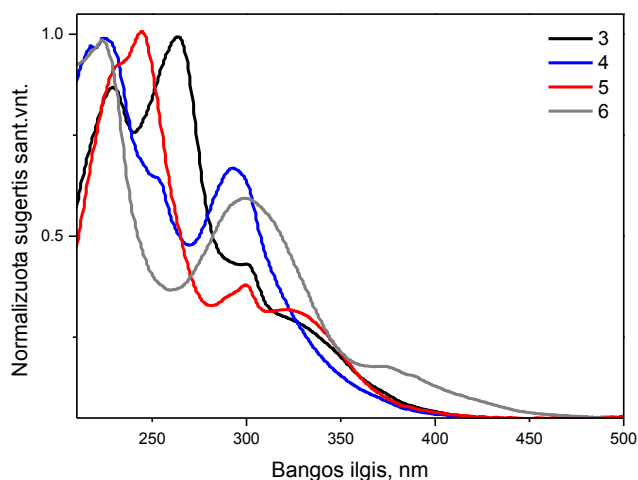
	3	4	5	6
$\lambda_{\text{pradž.}}$ (nm)	423	420	430	485
$\lambda_{\text{max}}^{\text{FL}}$ (nm)	483	413	456	477
Bg (eV)	2,93	2,95	2,88	2,56
Kvantinė išeiga, %	0,93	1,93	0,71	4,60

$\lambda_{\text{pradž.}}$ – absorbcijos spektro mažiausios energijos juostos kraštas;

$\lambda_{\text{max}}^{\text{FL}}$ – fluorescencijos spektrų maksimumo bangos ilgis;

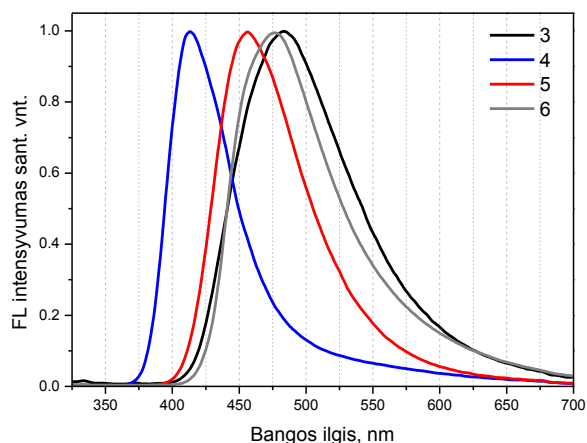
Bg – draustinės juostos plotis, apskaičiuotas pagal $\lambda_{\text{pradž.}}$ (1239,84/ $\lambda_{\text{pradž.}}$)

Junginiai **3–6** sugeria elektromagnetinę spinduliuotę 210–450 nm intervale. Junginių **3–5** sugerties kraštai išsidėsto siaurame intervale, atitinkamai ties 423, 420 ir 430 nm. Junginio **6** sugerties krašto poslinkis išsiskiria iš kitų ir yra labiausiai pasislinkęs ilgesnių bangų pusėn. Taip yra dėl arilamino pakaitų, kuriuose du aromatiniai fragmentai gali laisvai sukintis apie viengubą C–N ryšį, susidaro efektyvesnė konjuguota π -elektronų sistema, negu junginiuose **3–5**, kur pakaitai yra labiau suvaržyti.



3.3 pav. Junginių **3–6** kietų bandinių normalizuoti sugerties spektrai

Susintetinti naftilkarbazolo dariniai **3**, **5** ir **6** fluorescuoja mėlynoje regimosios spinduliuotės spektro srityje, kur jų emisijos maksimumai atitinkamai yra ties 483, 456 ir 476 nm. Junginys **4** išskirtinai nuo kitų fluorescuoja violetinėje spektro srityje ir šio junginio emisijos maksimumas yra ties 413 nm. Junginių **3–5** spektrai yra panašūs savo profiliu, tačiau galima pastebėti, kad kuo spektras yra labiau pasislinkęs ilgesnių bangų pusėn, tuo jo plotis ties 0,5 sant. vnt. intensyvumo yra didesnis, atitinkamai 54, 77 ir 101 nm. Batochrominiam spektrų poslinkiui galimai įtakos turi atitinkamų junginių pakaituose esantys skirtingi heteroatomai.



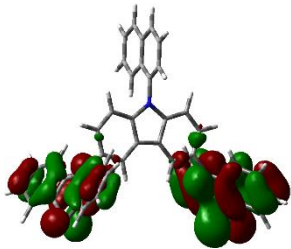
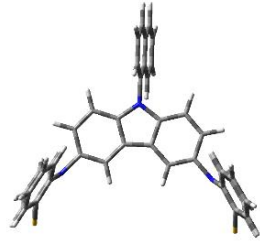
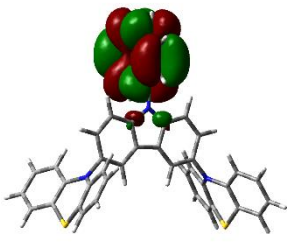
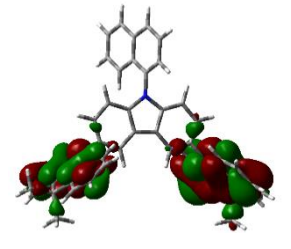
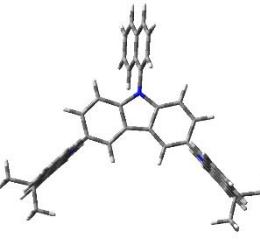
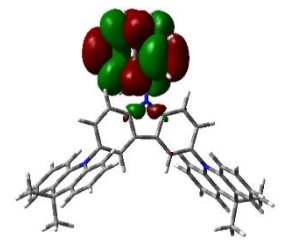
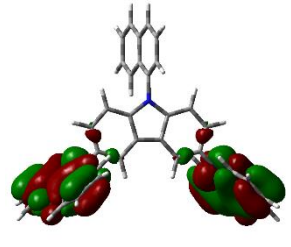
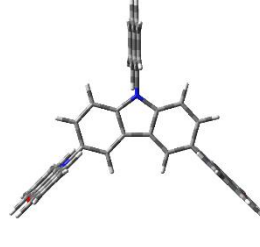
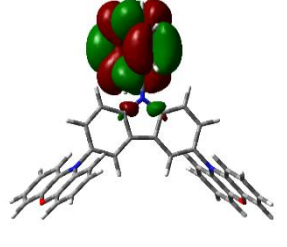
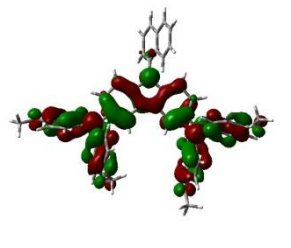
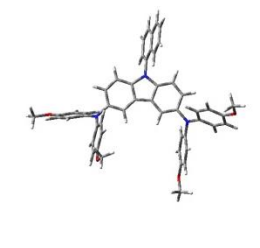
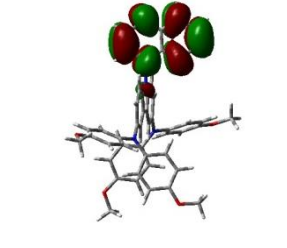
3.4 pav. Junginių **3–6** kietų bandinių normalizuotos FL spektrai

Taip pat buvo išmatuotos junginių **3–6** kietų bandinių fluorescencijos kvantinės išėigos. Šis rodiklis puikiai iliustruoja santykį tarp junginio sugertų ir išspinduliuotų fotonų. Mažiausia kvantinė išėiga buvo užfiksuota junginiui **5** su fenoksazino pakaitais, o didžiausia – junginiui **6** su di-4,4'-dimetoksidifenilamino pakaitais, kuri yra 4,6 %.

3.4 Kompiuteriniai skaičiavimai

Susintetintų darinių struktūros optimizuotos atlikus kompiuterinio modeliavimo skaičiavimus. Naftilkarbazolo darinių optimizuotos neutralios būsenos molekulių struktūros bei elektronų tankio pasiskirstymas HOMO ir LUMO energetiniuose lygmenyse pateiktos 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. Junginių 3–6 kompiuterinio modeliavimo rezultatai

Junginys	HOMO	Optimizuota molekūlės padėtis erdvėje	LUMO
3			
4			
5			
6			

Iš gautų rezultatų matyti, kad neutralioje būsenoje junginių 3–5 LUMO lygmenyje molekulinės orbitalės yra lokalizuotos ant naftilfragmento, o HOMO lygmenyje išsidėsto ant 3,6-oje karbazolo pozicijose esančių pakaitų. Centrinis karbazolo fragmentas lyg pertvara atskiria orbitalių pasiskirstymą HOMO ir LUMO lygmenyse. Junginio 6 atveju, HOMO orbitalės yra lokalizuotos ant difenilamino pakaitų ir dalinai ant centrinio karbazolo atomo, o LUMO orbitalės išsidėsto ant to paties naftilfragmento, taip pat, kaip ir pirmųjų trijų junginių (3–5) atveju.

Dar galima pastebėti, kad junginių **3–5** pakaitai, kaip ir 9-toje padėtyje esantis naftilfragmentas, karbazolo atžvilgiu yra pasisukę erdvėje maždaug 90 laipsnių kampu. Junginyje **6**, pakaitai 3,6-oje karbazolo pozicijose gali laisvai sukis apie viengubą C–N ryšį ir erdvėje išsidėsto nelygiagrečiai.

Kompiuterinio modeliavimo metodu apskaičiuotos HOMO ir LUMO energetinių lygmenų reikšmės pateiktos 3.4 lentelėje. LUMO vertės išsidėsto intervale nuo -1,28 iki -1,72 eV, o HOMO nuo -4,24 iki -4,79 eV.

3.4 lentelė. Junginių **3–6** kompiuterinio modeliavimo metodu apskaičiuotos HOMO ir LUMO energetinės vertės

	3	4	5	6
HOMO (eV)	-4,56	-4,79	-4,57	-4,24
LUMO (eV)	-1,72	-1,58	-1,65	-1,28
B_{g teor.} (eV)	2,84	3,21	2,92	2,96

B_{g teor.} – apskaičiuotas draustinės juostos plotis.

3.5 Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Naujų susintetintų junginių **3–6** elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu, kuris yra žinomas, kaip tinkamas metodas tirti redokso procesams organiniuose optoelektroniniuose junginiuose [54]. Gauti rezultatai pateikti 3.5 lentelėje.

3.5 lentelė. Elektrocheminės **3–6** junginių savybės

	3	4	5	6
E_{ox} (V)	0,828	1,022	0,843	0,555
I_p^{cv} (eV)	5,18	5,40	5,21	5,00

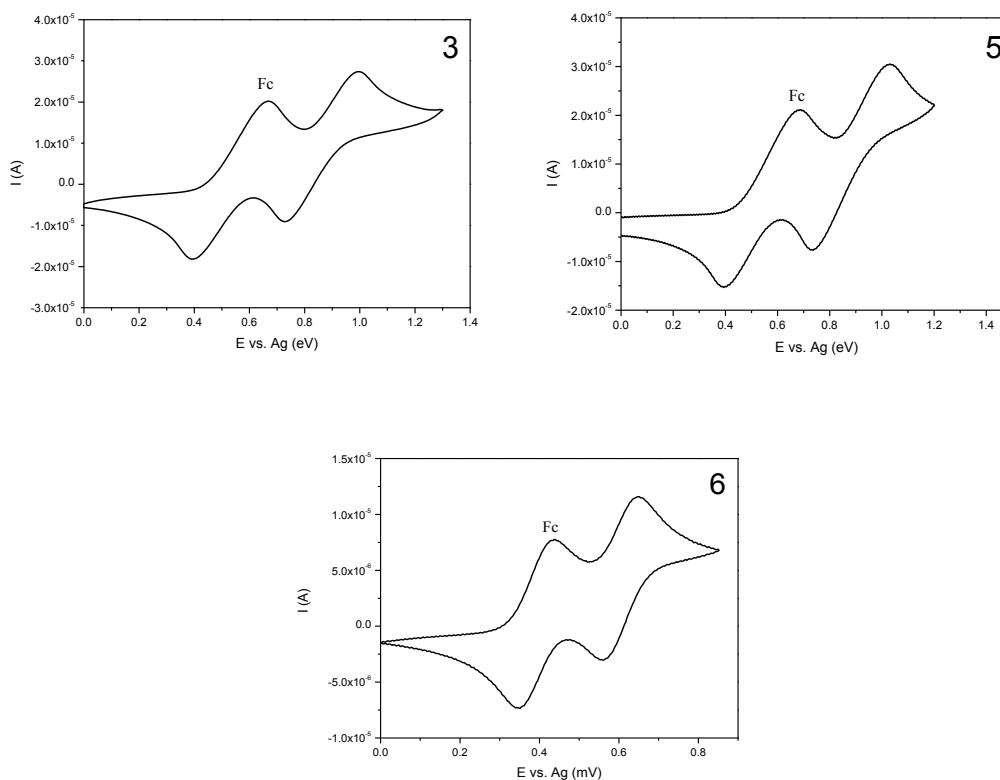
E_{ox} – oksidacijos pradžios potencialas nustatytas elektrochemiškai;

I_p^{cv} – jonizacijos potencialas nustatytas elektrochemiškai.

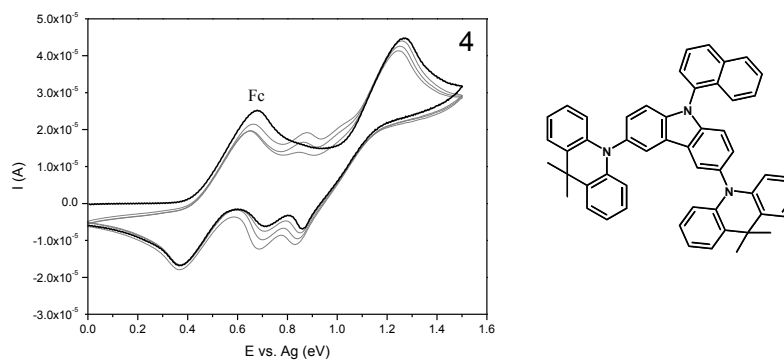
Iš CV metodu gautų duomenų, buvo apskaičiuoti susintetintų junginių jonizacijos potencialai (I_p^{cv}). I_p^{cv} vertės išsidėsto 0,40 eV ribose nuo 5,00 iki 5,40 eV.

CV metodu nustatyta, kad junginiai **3**, **5** ir **6** yra elektrochemiškai stabilūs – skenuojant keletą kartų, jų voltamperogramose stebima grįžtama oksidacija. Šių junginių voltamperogramos pateiktos 3.5 paveiksle. Junginio **4** su 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino pakaitais

voltamperograma (3.6 pav.) skiriasi nuo pirmų trijų junginių – skenuojant keletą kartų šio junginio redokso kreivė kinta.

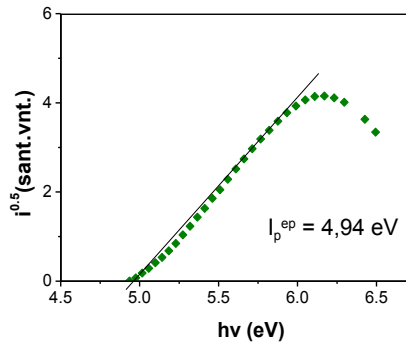


3.5 pav. Junginių **3**, **5** ir **6** ciklinės voltamperogramos, kalibracijai naudotas Fc



3.6 pav. Junginio **4** ciklinė voltamperograma, 4 skenavimai, kalibracijai naudotas Fc

Vakuuminio užgarinimo būdu gauto junginio **6** sluoksnio elektronų fotoemisijos metodu nustatytas jonizacijos potencialas (I_p^{EP}) (3.7 pav.). Gauta I_p^{EP} vertė 4,94 eV. Junginio **6** I_p^{EP} yra tik 0,24 eV mažesnė už indžio-alavo oksido (ITO) elektrodo Fermi vertę (E_F) (-4,7 eV) [55]. Dėl šios priežasties naujai susintetintas junginys **6** gali būti panaudotas efektyviai skylių injekcijai iš ITO elektrodo organiniame šviesos diode, kaip skylių injekcinis ar pernašos sluoksnis.

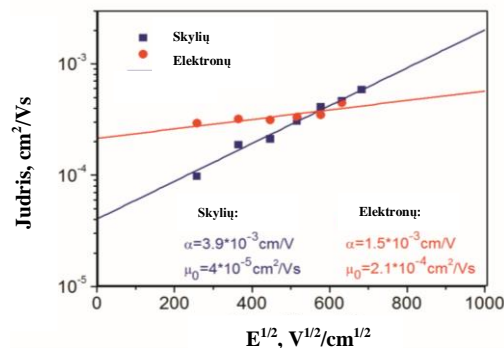


3.7 pav. Vakuuminio užgarinimo būdu gauto junginio **6** sluoksniu elektronų fotoemisijos spektras

Eksperimentiniai krūvininkų judriai (μ) buvo išskaičiuoti naudojantis formule:

$\mu = d^2 / N t_{tr}$, [56,57] kur d – sluoksnio storis, V – prijungta prie elektrodų įtampa ir t_{tr} – lėkio laikas, kuris buvo nustatytas iš TOF fotosrovės perėjimų.

Pasinaudojus junginio **6** skylių ir elektronų judrių priklausomybės nuo elektrinio lauko kvadratinės šaknies ($E^{1/2}$) grafiku nustatyta, kad junginys **6** pasižymi bipoline krūvio pernaša (3.8 pav.). Tokio rezultato buvo galima tikėtis, nes jau anksčiau buvo aprašyti naftilamino junginiai [58] bei karbazolo dariniai [59,60], kurie pasižymi bipoline krūvio pernaša.



3.8 pav. Junginio **6** sluoksniu skylių ir elektronų judrių priklausomybė nuo elektrinio lauko

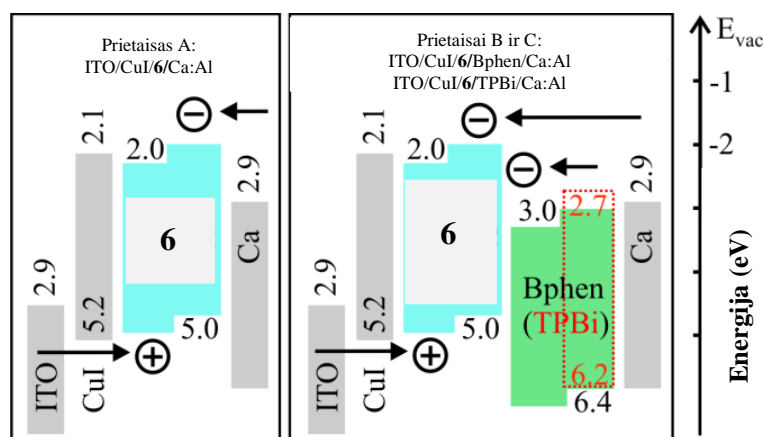
Junginio **6** lauko priklausomybės nuo skylių krūvininkų judrio vertės yra didesnės už elektronų vertes. Skylių bei elektronų judriai viršija $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vertes esant elektriniam laukui nuo $0,5 \cdot 10^5$ iki $5 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$. Tokios judrių vertės yra tinkamos organiniams puslaidininkiams naudojamiems efektyviuose organiniuose šviesos dioduose [61].

3.6 Organinių šviesos diodų struktūros ir charakteristikos

Dėl anksčiau aptartų junginio **6** savybių, tokių kaip mėlynos spinduliuotės emisija, bipolinė krūvio pernaša, aukštas terminis stabilumas, aukšta stiklėjimo temperatūra, elektrocheminis stabilumas, tinkamas jonizacijos potencialas, buvo nuspręsta toliau tyrinėti šio junginio OLED pritaikymo galimybes.

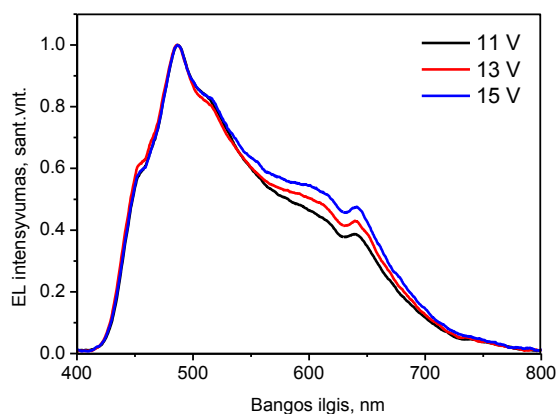
Naudojant junginį **6** buvo sukonstruoti skirtingos struktūros OLED (3.9 pav.).

Prietaisas A: ITO/CuI/**6**/Ca:Al, prietaisas B: ITO/CuI/**6**/Bphen/Ca:Al ir prietaisas C: ITO/CuI/**6**/TPBi/Ca:Al. Visų sukonstruotų prietaisų charakteristikos pateiktos 3.6 lentelėje.



3.9 pav. Sukonstruotų OLED struktūros

Ištirtos prietaiso A (ITO/CuI/**6**/Ca:Al), kuriame junginys **6** panaudotas, kaip emiteris EL savybės. Užrašytas EL spektras (3.10 pav.), kuriame yra plati emisijos juosta intervale nuo 550 iki 650 nm. Ši juosta atsiranda dėl elektrinio lauko sukeltos elektromerinės emisijos [62]. Elektromerinė emisija susidaro iš tiesioginės nespinduliacinės elektronų ir skylių rekombinacijos, kai elektronas ir skylė yra gaunama iš dviejų kaimyninių molekulių ar molekulių, kurios yra nedideliu atstumu viena nuo kitos [63]. Elektromerinei emisijai įtakos turi sudėtinga elektronų pernaša į junginio **6** sluoksnį. Komplikacijos atsiranda dėl junginio **6** ir kalcio (elektrodo) sluoksnių sandūroje susidarancio energinio barjero (3.9 pav.), kuris išbalansuoja injektuotus krūvininkus [64].



3.10 pav. Prietaiso A (ITO/CuI/6/Ca:Al) normalizuotas EL spektras

Prietaiso A (ITO/CuI/6/Ca:Al) išorinis kvantinis efektyvumas siekia vos 0,18%. Taip pat prietaisai A nepasižymi dideliu skaistumu. Viena iš priežasčių, kodėl mažėja OLED efektyvumas gali būti elektromerinės emisijos dominavimas [65].

3.6 lentelė. Sukonstruotų OLED parametrai

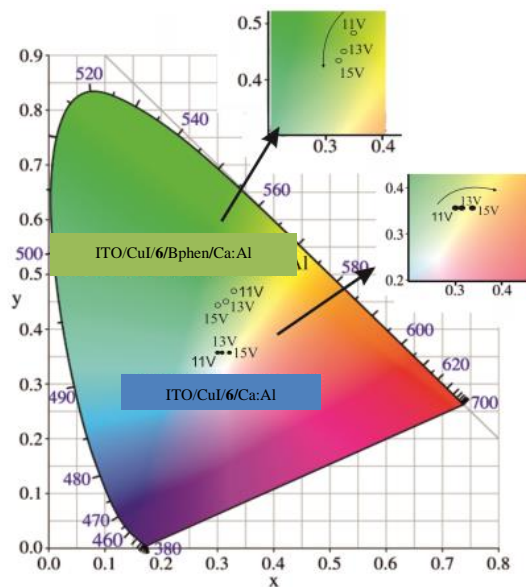
Prietaisas	$V_{\text{įsij}}$, V	Skaistis, cd/cm^2	Išorinis kvantinis efektyvumas, %
A (vieno sluoksnio)	2,6	3600	0,18
B (dvisluoksnis I)	4,0	27000	3,3
C (dvisluoksnis II)	2,3	983 ^a	1,2

B ir C atitinkamai su Bphen ar TPBi sluoksniais;

$V_{\text{įsij}}$ – prietaiso įsijungimo įtampa;

Skaistis – prietaiso skaistis esant 15 V įtampai, ^a – esant 6 V įtampai.

Nustatytos prietaisų A (ITO/CuI/6/Ca:Al) ir B (ITO/CuI/6/Bphen/Ca:Al) spalvotumo savybės ir spalvotumo koordinatės (CIE). Iš 3.11 paveikslo matyti, kad keičiant įtampą prietaisų A ir B spalva kinta. Tokie spalvos pokyčiai leidžia pagaminti prietaisus, kuriuose būtų įmanoma tam tikrose ribose reguliuoti emisijos bangos ilgį.

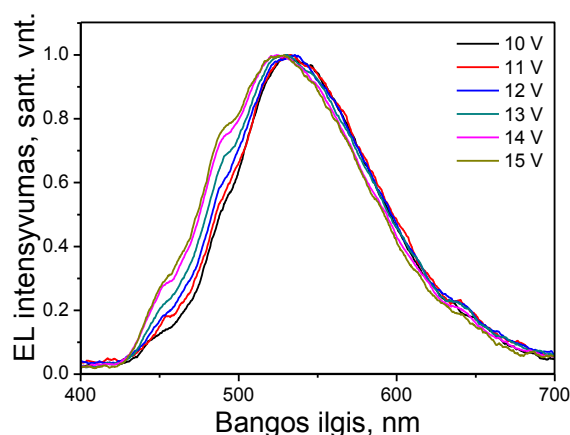


3.11 pav. Prietaisų B (ITO/CuI/6/Bphen/Ca:Al) ir A (ITO/CuI/6/Ca:Al) spalvotumo koordinačių diagrama prie skirtingų įtampų (11, 13, 15V)

Prietaise A pavyko užfiksuoti artimas baltai spinduliuotei spalvotumo koordinatės (0,31;0,36) esant 13V įtampai, kai grynai baltos spinduliuotės CIE koordinatės yra (0,33;0,33).

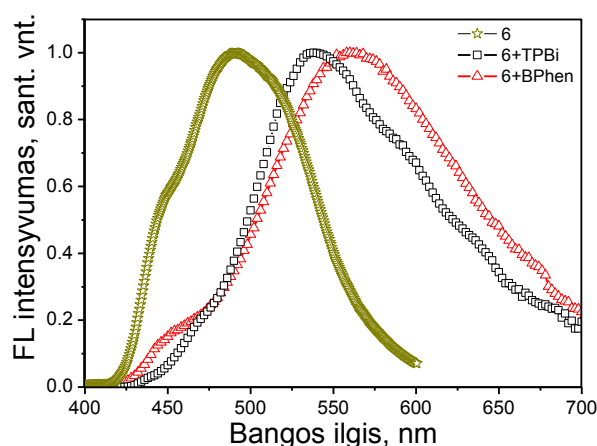
Panaudojant elektropleksinę emisiją galima praplėsti emisinį spektrą ilgesnių bangų pusėn ir taip gauti paprastos struktūros efektyvų baltą OLED [66,67,68]. Norint padidinti OLED efektyvumą į jo sandarą buvo įterptas papildomas elektronų pernašos sluoksnis (Bphen ar TPBi) tarp Ca:Al katodo ir junginio **6** sluoksnio. Papildomas sluoksnis leistų susidaryti sandūrai tarp junginio **6** ir elektronų pernašos sluoksnio, kurioje yra įmanoma eksipleksinė emisija. Taip pat papildomas sluoksnis turėtų padidinti junginio **6** sluoksnio krūvininkų balansą. Dideli energijos barjerai dviejų organinių sluoksnių sandūroje yra viena iš sąlygų norint, kad susidarytų eksipleksinė emisija [30,69,70]. Dėl mažos energijos LUMO lygmens (3,0 eV, 3.9 pav.) iš daugybės akceptorių [71,72] buvo pasirinktas Bphen.

Sukonstravus prietaisą B (ITO/CuI/6/Bphen/Ca:Al) ištirtos jo savybės. Užrašius prietaiso B EL spektrą užfiksuota eksipleksinės emisijos juosta ties 530 nm (3.12 pav.), kuri generuojama elektronų virsmo iš Bphen LUMO lygmens elektronams pereinant į junginio **6** HOMO lygmenį [71].



3.12 pav. Prietaiso B (ITO/CuI/6/Bphen/Ca:Al) normalizuoti EL spektrai naudojant skirtingas įtampas (10-15 V)

Eksipleksinės emisijos juostos atsirado dėl Bphen ir junginio **6** sluoksnių sandūroje susidariusių energijos barjerų. Pirmasis barjeras, kurio vertė 1,0 eV, stabdo elektronų pernašą iš Bphen LUMO lygmens į junginio **6** LUMO lygmenį. Antrasis, kurio vertė 1,4 eV, stabdo skylių pernašą iš junginio **6** HOMO lygmens į Bphen HOMO lygmenį. Dėl šių barjerų krūvininkai (skylės ir elektronai) yra sukaupiami sluoksnių junginio **6** ir Bphen sandūroje. Eksipleksinė sandūros emisija įrodyta užrašius plėvelės Bphen:**6** (1:1) mišinio plėvelės FL spektrą, kuriame matoma nauja emisijos juosta ties 580 nm (3.13 pav.) bei stebimas spektro batochrominis poslinkis lyginant su junginio **6** FL spektru.

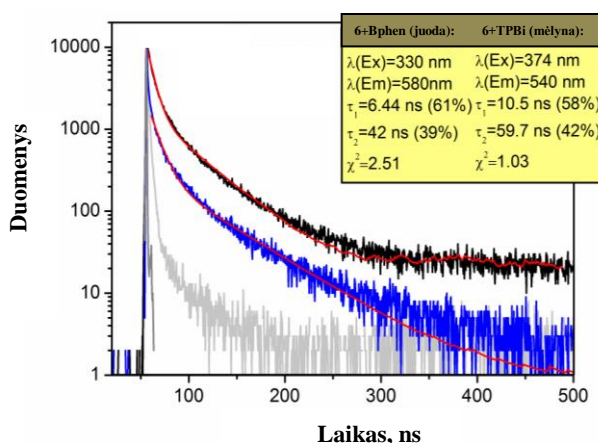


3.13 pav. Akseptorių (Bphen ar TPBi) ir junginio **6** (1:1) plėvelių FL spektrai bei junginio **6** kieto bandinio FL spektras

Eksipleksinės emisijos juosta, užfiksuota FL spektre (3.13 pav.), yra dominuojanti ir pasislinkusi ilgesnių bangų pusėn lyginant su prietaiso B EL spektru (3.12 pav.).

Nustatytas **6** ir Bphen (1:1) mišinio plėvelės išorinis kvantinis efektyvumas, kurio vertė siekia 9,31 %. Tai daugiau nei dvigubas efektyvumo padidėjimas naudojant papildomą akceptorių (Bphen), lyginant su junginio **6** išoriniu kvantiniu efektyvumu, kuris siekė 4,6 %.

6 ir Bphen sluoksnių sandūros eksipleksinės emisijos patvirtinimui buvo išmatuotas **6**:Bphen (1:1) mišinio plėvelės fluorescencijos gesinimas, kai FL sužadavimo bangos ilgis 580 nm (3.14 pav.).

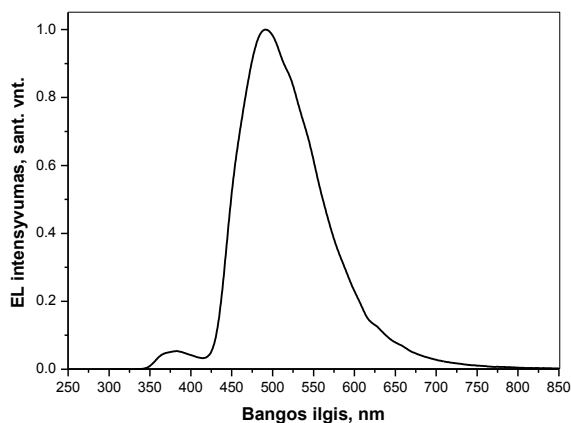


3.14 pav. **6**:Bphen (1:1) ir **6**:TPBi (1:1) plėvelių FL gesinimo kreivės

Iš FL gesinimo kreivių buvo nustatytos dvi gyvavimo trukmės – 6,4 ns ir 42 ns. Pirmoji gyvavimo trukmė priskirta singletinės būsenos relaksacijai, o antroji – termiškai aktyvuojamai uždelstajai fluorescencijai, dėl atgalinio vidinio sistemos perėjimo iš eksiplekso tripletinės energijos būsenos į singletinę [73,74].

Prietaiso B EL spektre ant pagrindinės eksipleksinės emisijos juostos kairiojo krašto matomos eksitonų emisijos juostos (455 nm ir 490 nm) (3.12 pav.). Eksitonų emisijos juostų intensyvumas didėja didėjant įtampai. Emisijos profilis išlieka nepakitęs, pagal Kasha taisyklę [75]. Didėjant įtampai didėja EL spektro intensyvumas dėl sužadintos būsenos molekulių populiacijos augimo. Prietaiso B EL spektras (3.12 pav.) susideda iš junginio **6** eksitonų emisijos juostų, eksipleksinės emisijos juostos iš junginio **6** ir Bphen sluoksnių sandūros bei ilgų bangų elektropleksinės emisijos juostos ties 650 nm.

Taip pat sukonstruotas prietaisas C, kuriame vietoje Bphen buvo panaudotas TPBi elektronų pernašos sluoksnis. Prietaiso C struktūra: ITO/CuI/6/TPBi/Ca/Al (3.9 pav.). Šiam prietaisui buvo užrašytas EL spektras (3.15 pav.). Lyginant prietaiso C EL spektrą su junginio 6 FL spektru (3.4 pav.) matomas spektro praplatėjimas, kuris atsiranda dėl vidinės sąveikos tarp molekulių 6 ir TPBi sluoksnių sandūroje.



3.15 pav. Prietaiso C (ITO/CuI/6/TPBi/Ca/Al) normalizuotas EL spektras (įtampa 6 V)

Kaip ir prietaiso B atveju, prietaise C taip pat pavyko užfiksuoti eksipleksų susiformavimą. Emisijos juosta ties 540 nm 6:TPBi (1:1) plėvelės FL spektre (3.13 pav.) patvirtina eksipleksų susidarymą sluoksnių junginio 6 ir TPBi sandūroje.

Iš gesinimo kreivių (3.14 pav.) 6:TPBi (1:1) mišinio plėvelei nustatytos dvi gyvavimo trukmės – 10,5 ns ir 59,7 ns. Prietaise C (ITO/CuI/6/TPBi/Ca/Al) sumažinus energinius barjerus tarp gretimų junginio 6 ir TPBi sluoksnių (3.9 pav.) buvo sustiprintas elektronų injekcijos procesas lyginant su prietaisu B (ITO/CuI/6/Bphen/Ca:Al). Prietaiso C išorinis kvantinis efektyvumas 1,2 %, tai yra mažesnis nei prietaiso B (3,3 %) (3.6 lent.). Tai gali būti paaiškinta trumpesnėmis junginio 6 ir Bphen sandūros eksipleksų gyvavimo trukmėmis (3.14 pav.) lyginant su junginio 6 ir TPBi sandūros eksipleksais ir dėl to mažėjančiu atgalinio vidinio sistemos perėjimo efektyvumu.

Lyginant įsijungimo įtampas prietaisas B išsiskiria žymiai aukštesne įtampa, kuri yra 4,0 eV, nei prietaisai A ir C, kurių įtampos atitinkamai yra 2,6 ir 2,3 eV. Įsijungimo įtampos dydžiui įtakos turi energijos barjerai tarp sluoksnių.

Išvados

- Ullmann kopuliavimo metodu susintetinti 3,6-dipakeisti 9-(1-naftil)karbazolo dariniai: 3,6-di(fentiazin)-9-(1-naftil)karbazolas, 3,6-di(9,9-dimetil-9,10-dihidroakridin)-9-(1-naftil)karbazolas, 3,6-di(fenoksazin)-9-(1-naftil)karbazolas ir 3,6-di(4,4'-dimetoksidifenilaminil)-9-(1-naftil)karbazolas.
- Ištirtos junginių terminės, optinės, fotofizikinės, elektrocheminės savybės:
 - ❖ Visi susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs, jų 5% masės nuostolių temperatūros išsidėsto 388 – 428 °C intervale.
 - ❖ Aukščiausia stiklėjimo temperatūra (117 °C) pasižymi junginys su di-4,4'-dimetoksidifenilamino pakaitais.
 - ❖ Junginių kieti bandiniai fluorescuoja violetinėje ir mėlynoje spektro dalyse.
 - ❖ 9-(1-naftil)karbazolo kietų bandinių fluorescencijos kvantinės išeigos išsidėsto intervale nuo 0,71 iki 4,6 %. Fluorescencijos kvantine išeiga, kurios vertė 4,6%, pasižymi junginio su 4,4'-dimetoksidifenilamino pakaitais sluoksnis.
 - ❖ Junginių jonizacijos potencialų vertės išsidėsto nuo 5 iki 5,4 eV.
 - ❖ Junginys su 4,4'-dimetoksidifenilamino pakaitais pasižymi bipoline krūvininkų pernaša. Dreifinių judrių vertės, skylėms $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, elektronams $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.
 - ❖ 3,6-di(4,4'-dimetoksidifenilaminil)-9-(1-naftil)karbazolas sluoksnių sandūroje sudaro eksipleksus su Bphen ir TPBi.
 - ❖ Panaudojant 3,6-di(4,4'-dimetoksidifenilaminil)-9-(1-naftil)karbazolą sukonstruoti organiniai šviesos diodai ir ištirtos jų savybės. Didžiausias išorinis kvantinis efektyvumas siekė 3,3%.

Literatūros sąrašas

1. LEE, J., H. JUNG, *et al.* Excimer emission based on the control of molecular structure and intermolecular interactions. *J. Mater. Chem.*, 2016,4, 2784-2792.
2. POPE, M. H. P. KALLMANN, P. MAGNANTE. Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.* 1963, vol. 38, no. 8, 2042–2043.
3. CRAWFORD, A. G., A. D. DWYER, L. ZHIQIANG, *et al.* Experimental and Theoretical Studies of the Photophysical Properties of 2- and 2,7-Functionalized Pyrene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, p. 13349–13362.
4. BRUTTING, W. *Ph. Org. Sem.* 2005, 2–4.
5. GRAZULEVICIUS, J. V. *et al.* Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, vol. 28, no. 9, 1297–1353.
6. WEISS, D. S. and M. ABKOWITZ. Advances in organic photoconductor technology. *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, no. 1, 479–526.
7. TANG, C. W. and S. A. VANSLYKE. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, vol. 51, no. 12, 913–915.
8. VOLYNIUK, D., *et al.* Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Intermolecular Triplet–Singlet Energy Transfer. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 22538–22544.
9. NAOYA, A., Y-J. PU, *et al.* Solution-processed multilayer small-molecule light-emitting devices with high-efficiency white-light emission. *Nat. Comm.* 5, 2014, 5756.
10. ADACHI, C., S. TOKITO, T. TSUTSUI, S. SAITO. Organic Electroluminescent Device with a Three-Layer Structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, 1988, L713.
11. KWON, J-H and R. PODE. High Efficiency Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Simple Structure, Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices, InTech, 2011, DOI: 10.5772/18521.
12. KALINOWSKI, J., Organic Light Emitting Diodes: Principles, Characteristics and Processes. Marcel Dekker, New York 2005.
13. JÜSTEL T., H. NIKOL, C. RONDA. New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 3084.
14. D'ANDRADE, B. W., Lighting: White phosphorescent LEDs offer efficient answer. *Nature Photonics* 2007, 1, 33.
15. KULKARNI, A. P., C. J. TONZOLA, A. BABEL and S. A. JENEKHE. Electron transport materials for organic light-emitting diodes *Chem. Mater.*, 16, 2004, 4556.

-
16. YAN, H., Q. HUANG, B. J. SCOTT and T. MARKS. A polymer blend approach to fabricating the hole transport layer for polymer light-emitting diodes *J. Appl. Phys. Lett.*, 84, 2004,3873.
 17. STROHRIEGL, P. and J.V. GRAZULEVICIUS. Charge-Transporting Molecular Glasses *Adv. Mater.*, 14, 2002, 1439.
 18. TANG, C. W., S. A.VANSLYKE and C. H. CHEN. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 65, 1989, 3610.
 19. WUA, Z., D. MA, *Materials Science and Engineering*, 107, 2016, 1–42.
 20. WANG, Q., C. L. HO, *et al. Org. Electron.* 2010, 11, 238.
 21. YANG, X. H. and S. J. ZHENG. Efficient Fluorescent Deep-Blue and Hybrid White Emitting Devices Based on Carbazole/Benzimidazole Compound. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115 , 14347.
 22. GATHER, M. C., A. KOEHNEN and K. MEERHOLZ. White organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.* 2011, 23, 233 – 248
 23. FLEETHAM, T., J. ECTON, Z. WANG, N. BAKKEN and J. LI. Single-doped white organic light-emitting device with an external quantum efficiency over 20%. *Adv. Mater.* 2013, 25, 2573 – 2576.
 24. FLEETHAM, T., Z. WANG and J. LI. Efficient deep blue electrophosphorescent devices based on platinum(II) bis(n-methyl-imidazolyl)benzene chloride. *Org. Electron.* 2012, 13, 1430 – 1435.
 25. YE, J., C. J. ZHENG, X. M. OU, X. H. ZHANG, M. K. FUNG and C.S. LEE. Management of Singlet and Triplet Excitons in a Single Emission Layer: A Simple Approach for a High-Efficiency Fluorescence/Phosphorescence Hybrid White Organic Light-Emitting Device. *Adv. Mater.* 2012, 24, 3410–3414
 26. D’ANDRADE, B. W., M. E. THOMPSON and S. R. FORREST. Controlling Exciton Diffusion in Multilayer White Phosphorescent Organic Light Emitting Devices. *Adv. Mater.* 2002, 14, 147.
 27. WILLIAMS, E. L., K. HAAVISTO, J. LI and G. E. JABBOUR. Excimer-Based White Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Nearly 100 % Internal Quantum Efficiency. *Adv. Mater.* 2007, 19, 197.
 28. COCCHI, M., J. KALINOWSKI, *et. al.* Single-dopant organic white electrophosphorescent diodes with very high efficiency and its reduced current density roll-off. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90, 163508.

-
29. KALINOWSKI, J. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence, *Mat. Sc.-Pol.*, Vol. 27, No. 3, 2009, 735-756.
30. KALINOWSKI, J., M. COCCHI, D. VIRGILI, V. FATTORI and J. WILLIAMS. Mixing of Excimer and Exciplex Emission: A New Way to Improve White Light Emitting Organic Electrophosphorescent Diodes. *Adv Mater* 2007, 19, 4000–4005.
31. LI, WL., T. XU, G. CHEN, H. ZHANG, X. GAO, X. ZHOU et al, Highly thermally-stable 4,4'-bis(4''-triphenylsilylphenyl)-1,1'- binaphthalene as the ultraviolet amplified spontaneous emitter, efficient host and deep-blue emitting material. *Dyes Pigm* 2016, 130, 266–272.
32. ZHAO, Z., B. XU, Z. YANG, H. WANG, X. WANG, P. LU and W. TIAN. White Light from Excimer and Electromer in Single-Emitting-Component Electroluminescent Diodes. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 8511.
33. HU, J.-Y., Y. -J. PU, Y. YAMASHITA, et al. Excimer-emitting single molecules with stacked π -conjugated groups covalently linked at the 1,8-positions of naphthalene for highly efficient blue and green OLEDs. *J. Mater. Chem. C*. 2013, 1, 3871-3878.
34. LAI, M.-Y., C.-H. CHEN, W.-S. HUANG, J.T. LIN, T.-H. KE, L.-Y. CHEN, M.-H. TSAI and C.-C. WU, Benzimidazole/Amine-Based Compounds Capable of Ambipolar Transport for Application in Single-Layer Blue-Emitting OLEDs and as Hosts for Phosphorescent Emitters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 581. CHERPAK, V., P. STAKHIRA, et al. Ambipolar conductivity in organic field-effect transistors based on 1,7-bis(9-ethyl-3-carbazolyl) N,N'-2-ethyl hexyl perylene bisimide under the light illumination. *Opt. Mater.*, 2014, 36, 1511.
35. TSUJI, H., C. MITSUI, Y. SATO and E. NAKAMURA. *Adv. Mater.*, 2009, 21, 3776; C.-H. CHEN, W.-S. HUANG, M.-Y. LAI, W.-C. TSAO, J.T. LIN, Y.-H. WU, T.-H. Ke, L.-Y. CHEN and C.-C. WU. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 2661.
36. BAGDŽIŪNAS, G. Green and red phosphorescent organic light-emitting diodes with ambipolar hosts based on phenothiazine and carbazole moieties: photoelectrical properties, morphology and efficiency. *RSC Adv.*, 2016 6, 61544.
37. BALDO, M. A., D. F. O'BRIEN, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* 1998, 395, 151.
38. ADACHI, C., M. A. BALDO, M. A. THOMPSON, S. R. FORREST. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 5048.
39. OHKUMA, H., T. NAKAGAWA, K. SHIZU, T. YASUDA, C. ADACHI. Thermally activated delayed fluorescence from a spiro-diazafluorene derivative. *Chem. Lett.* 2014, 43, 1017.

-
40. SUZUKI, K., S. KUBO, *et al.* Triarylboron-Based Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes With External Quantum Efficiencies Exceeding 20. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 15231.
41. CHO, Y. J., B. D. CHIN, S. K. JEON, J. Y. LEE. 20% External Quantum Efficiency in Solution-Processed Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Devices. *Adv. Mater.* 2015, 25, 6786.
42. NISHIMOTO, T., T. YASUDA, S. Y. LEE, R. KONDO, C. ADACHI. A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs. *Mater. Horiz.* 2014, 1, 264.
43. HIRATA, S., Y. SAKAI, K. MASUI, *et al.* Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence. *Nat. Mater.* 2015, 14, 330.
44. DIAS, F. B., K. N. BOURDAKOS, V. JANKUS, *et al.* Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters. *Adv. Mater.* 2013, 25, 3707.
45. MARTINEZ, C. R., B. L. IVERSON. Rethinking the term “pi-stacking”. *Chem. Sci.*, 2012, 2191.
46. DASKEVICIENE, M., V. GAIDELIS, *et al.* Derivatives of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole as hole transporting materials. *Lith. J. Phy.* 41, 2001, 521-526.
47. GRIGALEVICIUS, S., G. BLAZYS, J. OSTRASKAITĖ, *et al.* 3,6-Di(*N*-diphenylamino)-9-phenylcarbazole and its methyl-substituted derivative as novel hole-transporting amorphous molecular materials. *Synth. Met.*, 128, 2002, 127-131.
48. FRANKY, S. Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications. Jungtinės Amerikos Valstijos, 2010.
49. PARK, S., H. LEE, J. LEE, Y. LEE and Y. YI. Electronic structures of CuI interlayers in organic electronic devices: An interfacial studies of *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine/CuI and tris-(8-hydroxyquinolato)aluminum/CuI. *Organ. Electron.*, 2014, 15, 3298.
50. HARWOOD, L.M., C.J. MOODY. *Organic chemistry, Blackwell Science.* 1989.
51. GAUTHIER, S., J. M. J. FRECHET. Phase-transfer catalysis in the Ullmann synthesis of substituted triphenylamines. *Synthesis*, 1987, vol.4, 383-385.
52. LIHENG, F., Z. CAIHONG, C. ZHAOBIN, Q. ANJUN, Y. MAOSEN, B. FENGLIAN. Synthesis and Characterization of Photoluminescent Conjugated Polymer Containing *N*-(α -Naphthyl)-Carbazole Unit. *Journal of Applied Polymer Science.* 2006, Vol. 100, 923–927.
53. TUCKER, S. H. Iodination in the carbazole series. *J. Chem. Soc.*, 1926, 74, 546–553.

-
54. LEONAT, L., G. SBÂRCEA, I. V. BRÂNZOI, Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials. *U.P.B. Sci. Bull.*, 2013, Series B, Vol. 75, Iss. 3.
55. ZHONG, S., J.Q. ZHONG, H.Y. MAO, J.L.ZHANG, J.D. LINB and W. CHEN. The role of gap states in the energy level alignment at the organic–organic heterojunction interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 14127.
56. TSE, S.C., C.H. CHEUNG and S.K. SO. Charge transport and injection in amorphous organic semiconductors. Chap. 3. *Ed. Franky So*. Taylor & Francis Group. New York, 71.
57. BORSENBERGER, P.M. and J. SHI. Hole Transport in a Vapor Deposited Phenylenediamine Molecular Glass. *Phys. Status Solidi B.*, 1995, 191, 461.
58. TSE, S.C., K.C. KWOK, and S.K. SO. Electron transport in naphthylamine-based organic compounds. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 262102; HO, M.-H. *et al.* Highly efficient deep blue organic electroluminescent device based on 1-methyl-9,10-di(1-naphthyl)anthracene. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 25290.
59. TOMKEVICIENE A., J.V. GRAZULEVICIUS, K. KAZLAUSKAS, A. GRUODIS, S. JURSENAS, T.-H. KE, and C.-C. WU. Impact of Linking Topology on the Properties of Carbazole Trimers and Dimers. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 4887.
60. P. STAKHIRA, S. KHOMYAK, *et al.* Blue organic light-emitting diodes based on pyrazoline phenyl derivative. *Synth. Met.* 2012, 162, 352.
61. CHASKAR, A., H.-F. CHEN and K.-T. WONG. Bipolar Host Materials: A Chemical Approach for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices. *Adv. Mater.*, 2011, 23, 3876; HASHIMOTO, S., T. IKUTA, K. SHIREN, S. NAKATSUKA, J. NI, M. NAKAMURA, T. HATAKEYAMA. Triplet-Energy Control of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by BN Replacement: Development of Ambipolar Host Materials for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, 2014, 26, 6265.
62. KALINOWSKI, J., G. GIRO, M. COCCHI, V. FATTORI, and P.M. DI. unusual disparity in electroluminescence and photoluminescence spectra of vacuum-evaporated films of 1,1-bis ((di-4-tolylamino) phenyl) cyclohexane. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76, 2352.
63. YIN, Y., Z. DENG, *et al.* Electroluminescent properties of poly[N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine] doped with 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene. *Displays*, 2015, 38, 32.
64. LIU, L., F. CHEN, B. XU, Y. DONG, Z. ZHAO, W. TIAN and L. PING. *Synth. Met.*, 2010, 160, 1968.
65. FARINOLA, G.M. and R. RAGNAR. Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3467.

-
66. YANG, S. and M. JIANG. White light generation combining emissions from exciplex, excimer and electromer in TAPC-based organic light-emitting diodes. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, 484, 54.
67. XU, X., G. YU, Y. MA, K. SHAO, L. YANG and Y. LIU. Achievement of complete electromer emission in organic light-emitting diodes. *J. Lumin.*, 2013, 136, 208.
68. L. Liu, F. Chen, B. Xu, Y. Dong, Z. Zhao, W. Tian and L. Ping. *Synth. Met.*, 2010, 160, 1968.
69. GOUSHI, K. and C. ADACHI. Efficient organic light-emitting diodes through up-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101, 023306.
70. CHEN, D., K. LIU, *et al.* Modulation of Exciton Generation in Organic Active Planar pn Heterojunction: Toward Low Driving Voltage and High-Efficiency OLEDs Employing Conventional and Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters. *Adv. Mater.* 2016, doi: 10.1002/adma.201600612.
71. IVANIUK, K., M. CHAPRAN, V. CHERPAK, G. BARYLO, P. STAKHIRA, Z. HOTRA, M. HLADUN and T. DUDOK. *Ukr. J. Phys. Opt.*, 2015, 16, 95.
72. CHEN, P., Q. PENG, L. YAO, N. GAO and F. LI. Identifying the efficient inter-conversion between singlet and triplet charge-transfer states by magneto-electroluminescence study. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102, 063301.
73. ZHANG, T., B. CHU, *et al.* Efficient Triplet Application in Exciplex Delayed-Fluorescence OLEDs Using a Reverse Intersystem Crossing Mechanism Based on a ΔE_{S-T} of around Zero. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 11907.
74. JANKUS, V., P. DATA, D. GRAVES, C. MCGUINNESS, J. SANTOS, M.R. BRYCE, F.B. DIAS and A.P. MONKMAN. Highly Efficient TADF OLEDs: How the Emitter–Host Interaction Controls Both the Excited State Species and Electrical Properties of the Devices to Achieve Near 100% Triplet Harvesting and High Efficiency. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 6178.
75. TIAN, G. and Y. LUO. Electroluminescence of molecules in a scanning tunneling microscope: Role of tunneling electrons and surface plasmons. *Phys. Rev. B.*, 2011, 84, 205419.