



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Akridano, karbazolo ir imidazolo darinių sintezė ir fotofizikinių savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Kamilė Vaičiulaitytė

Projekto autorė

Dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Akridano, karbazolo ir imidazolo darinių sintezė ir fotofizikinių savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (kodas 6211EX020)

Kamilė Vaičiulaitytė

Projekto autorė

Dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

Prof. dr. Saulius Grigalevičius

Recenzentas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kamilė Vaičiulaitytė

Akridano, karbazolo ir imidazolo darinių sintezė ir fotofizikinių savybių tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Kamilės Vaičiulaitytės, baigiamasis projektas tema „Akridano, karbazolo ir imidazolo darinių sintezė ir fotofizikinių savybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų 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)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėja prof. dr. J. Bendoraitienė

Dekano įsakymas Nr.ST18-F-02-03
2019 m. 04 mėn. 24 d.

2019 m. 04 mėn. 24 d.

Magistro projekto užduotis

Projekto tema Akridano, karbazolo ir imidazolo darinių sintezė ir fotofizikinių savybių tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – mažamolekulių, mėlynai šviečiančių akridano, karbazolo ir imidazolo darinių sintezė ir tyrimas

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti akridano ir karbazolo fragmentus, turinčius tri-donorinius darinius;
2. susintetinti karbazolo darinius, turinčius imidazolo fragmentus;
3. ištirti susintetintų junginių fotofizikines savybes eksperimentiniais ir teoriniais metodais;
4. įvertinti tiriamųjų junginių pritaikymo optoelektronikos prietaisuose galimybes.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

Mokslo darbuotoja dr. Rasa Keruckienė

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Kamilė Vaičiulaitytė

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Vaičiulaitytė, Kamilė. Akridano, karbazolo ir imidazolo darinių sintezė ir fotofizikinių savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė dr. Rasa Keruckienė; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: inžinerijos mokslai, chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: akridanas, karbazolas, imidazolas, OLED.

Kaunas, 2019. 55 p.

Santrauka

Darbe susintetinti ir ištirti akridano, karbazolo ir imidazolo organiniai junginiai, skirti optoelektronikos prietaisams. Pasitelkiant kompiuterinius skaičiavimus buvo apskaičiuotos tikėtiniausios tri-donorinių junginių, sudarytų iš akridano ir karbazolo fragmentų, pagrindinės ir sužadintų būsenų geometrinės struktūros. Ištirtos junginių terminės, elektrocheminės ir fotofizikinės savybės. Palyginti teoriniais ir praktiniais skaičiavimais gauti rezultatai. Visi tri-donoriniai junginiai sugeria spinduliuotę iki 400 nm bei pasižymi uždelstą fluorescencija. Karbazolo – akridano junginio tirpalo emisijos maksimumo smailė išsidėstė ties 420 nm, o junginio, sudaryto tik iš karbazolo fragmentų, tirpalo emisijos maksimumo smailė išsidėstė ties 392 nm. Junginių tirpalų emisijos tyrimai parodė, jog skirtumas tarp singuletinės ir tripletinės energijos lygmenų yra mažesnis karbazolo – akridano molekulėje, tačiau nustatyta, jog abiejų junginių degazuotų tirpalų fluorescencijoje dalyvauja tripletiniai eksitonai. Bipolinių karbazolo – imidazolo junginių tirpalai sugeria spinduliuotę iki 350 nm. Šių junginių tirpalų fluorescencijos smailės maksimumai išsidėstė 398 – 399 nm bangų ilgių intervale. Junginių, kurių struktūroje yra du imidazolo žiedai, tirpalų absorbcijos ir emisijos smailės platesnės nei junginių, kurių struktūroje yra vienas imidazolo žiedas. Inertinėje aplinkoje sukonstruoti mėlynos spalvos prietaisai. Jie pasižymėjo 4 – 4,8 V paleidimo įtampa. Geriausiomis savybėmis pasižymintio prietaiso išorinis kvantinis našumas siekė 1,1 %, skaistis – 1030 cd/m². Sudaryta karbazolo – imidazolo junginių su *tert*-butil grupėmis gavimo technologinė schema.

Vaiciulaityte, Kamile. Synthesis and Photophysical Properties Investigation of Acridan, Carbazole and Imidazole Derivatives. Master's Final Degree Project / supervisor dr. Rasa Keruckiene; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Engineering Sciences, Chemical Engineering

Keywords: acridan, carbazole, imidazole, OLED.

Kaunas, 2019. 55 p.

Summary

In this work acridan-, carbazole- and imidazole-based organic compounds for optoelectronic devices were synthesized and investigated. Computer calculations were used to calculate the most probable ground and excited states geometric structures of three-donor-fragment compounds. Thermal, electrochemical and photophysical properties of compounds were investigated. Theoretical and experimental calculation results were compared. All three-donor-fragment compounds absorb radiation up to 400 nm, and are characterized by delayed fluorescence emission. Carbazole – acridan compound solution emission band peak is around 420 nm, while compound made of only carbazole moieties solution emission band peak is around 392 nm. The investigation of compounds solutions emission showed, that difference between singlet and triplet energy states is smaller in carbazole – acridan compound, however, emission measurements from degassed solutions showed triplet excitons involvement in fluorescence. Bipolar carbazole – imidazole solutions absorb radiation up to 350 nm. The fluorescence band peaks of compounds solutions are in the range of 398 – 399 nm. Investigation of carbazole – imidazole-based compounds solutions demonstrated, that compounds with two imidazole rings absorption and emission peaks are wider, compared with those containing one imidazole ring. Blue organic light emitting devices were made in inert environment. Devices were characterized by 4 – 4.8 V turn-on voltage. The best device demonstrated 1.1 % external quantum efficiency and 1030 cd/m² brightness. The technological scheme of carbazole – imidazole-based compounds with *tert*-butyl groups synthesis is reported.

Turinys	
Santrumpų ir terminų sąrašas	8
Įvadas	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Organiniai puslaidininkiai	11
1.2. Organinių šviesą emituojančių diodų (OLED) struktūros raida.....	11
1.3. Organinių šviesą emituojančių diodų gamybos metodai.....	13
1.4. Emisinio sluoksnio raida	15
1.4.1. Pirmos kartos OLED prietaisas	15
1.4.2. Antros kartos OLED prietaisas.....	17
1.4.3. Trečios kartos OLED prietaisas.....	18
2. Medžiagos ir metodai	21
2.1. Medžiagos.....	21
2.2. Aparatūra	22
2.3. Eksperimentų aprašymas	23
3. Rezultatai ir jų aptarimas	28
3.1. Tri-donoriniai junginiai, pasižymintys uždelstosios fluorescencijos reiškiniu	28
3.1.1. Terminės savybės	29
3.1.2. Kompiuteriniai skaičiavimai.....	30
3.1.3. Elektrocheminės savybės.....	31
3.1.4. Fotofizikinės savybės	32
3.2. Karbazolo – imidazolo junginiai	36
3.2.1 Fotofizikinės savybės	36
3.2.2. Organiniai šviesą emituojantys diodai.....	41
4. Rekomendacijos	44
5. Darbuotojų sauga ir sveikata	46
Išvados	50
Literatūros sąrašas	51

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

ΔE_{ST}	singuletinės ir tripletinės energijų skirtumas
ΔE_e	skirtumas tarp katodo darbo funkcijos ir elektronų giminingumo reikšmių
ΔE_h	skirtumas tarp anodo darbo funkcijos ir jonizacijos potencialo reikšmių
λ	bangos ilgis
λ_{abs}	absorbuojamos bangos ilgis
λ_{ex}	žadavimo spinduliuotės bangos ilgis
λ_{em}	emisijos bangos ilgis
Φ_A	anodo darbo funkcija
Φ_C	katodo darbo funkcija
Φ_{PL}	fluorescencijos kvantinė išeiga
η_{ext}^{max}	maksimalus šviesos ištrūkės koeficientas prietaiso optinėje sistemoje
CTE	sužadintos ir pagrindinės būsenos molekulių dimero emisija
CV	ciklinė voltamperometrija
CzA	karbazolo junginys su viena amino grupe
CzdA	karbazolo junginys su dviem amino grupėmis
DCM	dichlormetanas
DMF	N, N-dimetilformamidas
DSK	diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
EA	elektronų giminingumas
EL	elektroliuminescencija
EMS	emisinis sluoksnis
EPS	elektronų pernašos sluoksnis
EQE	išorinis kvantinis efektyvumas
E_s	singuletinės energijos reikšmė
E_T	tripletinės energijos reikšmė
FET	Foster energijos perdavimo mechanizmas
Firpic	bis[2-(4,6-difluorfenil)piridinato-C2,N]pikolinato iridis (III)
HOMO	aukščiausia užimta molekulinė orbitalė
I_d/I_{nd}	degazuoto ir nedegazuoto tirpalų emisijos intensyvumo santykis
IKP	intramolekulinė krūvio pernaša
IP	jonizacijos potencialas
IP_{CV}	jonizacijos potencialo vertė, nustatyta ciklinės voltamperometrijos metodu
IP_{EP}	jonizacijos potencialo vertė, nustatyta elektronų fotoemisijos ore metodu
ITO	indžio-alavo oksidas
k_b	Bolcmano konstanta
k_{df}	uždelstosios fluorescencijos greičio konstanta
k_f	fluorescencijos greičio konstanta
k_{nr}	nespinduliuojančio proceso greičio konstanta
k_r	spinduliavimo greičio konstanta
k_{RISC}	atgalinės interkombinacinės konversijos proceso greičio konstanta
k_p	fosforescencijos greičio konstanta
L	liuminescencija

LE	sužadintos būsenos molekūlės emisija
LITI	lazeriu indukuotas terminis vaizdavimas
LUMO	žemiausia laisva molekulinė orbitalė
mCP	1,3-Bis(N-karbozolil)benzenas
NBS	N-bromsukcinimidas
NPB	N,N'-di-[(1-naftil)-N,N'-difenil]-1,1'-bifenil)-4,4'-diaminas
OLED	organinis šviesą emituojantis diodas
S ₀	pagrindinės būsenos singuletinis lygmuo
S ₁	pirmas singuletinis sužadintos būsenos lygmuo
SBS	skyles blokuojantis sluoksnis
SIS	skylių injekcijos sluoksnis
SOC	sukinio-orbitos sąveika
SPS	skyles pernešantis sluoksnis
T ₁	pirmas tripletinės sužadintos būsenos lygmuo
TADF	šiluma aktyvuota uždelstoji fluorescencija
T _{D-10}	10 proc. bandinio masės nuostolio temperatūra
TGA	termogravimetrinė analizė
THF	tetrahidrofuranas
T _{kr}	kristalizavimosi temperatūra
T _{lyd}	lydymosi temperatūra
T _{st}	stiklėjimo temperatūra
TSPO1	difenil[4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksidas
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-benzinetril)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazolas)
UF	uždelstoji fluorescencija
UV	ultravioletiniai spinduliai
V _{on}	įjungimo įtampa

Įvadas

Pasiekti laimėjimai organinių puslaidininkių srityje lemia didelį mokslininkų bei verslo atstovų susidomėjimą kuriant pažangius išmaniuosius prietaisus. Organinių puslaidininkių panaudojimas optoelektronikoje yra unikalus, kadangi organinių medžiagų pagrindu formuojami prietaisai gali būti lankstūs, ypač ploni, didelio ploto ir skaidrūs. Šios savybės suteikia išskirtines optoelektronikos prietaisų panaudojimo galimybes kuriant šviesą skleidžiančius bei informaciją perduodančius tapetus, drabužius, langus, taip pat sulankstomus elektroninius plakatus, laikraščius, monitorius. Prognozuojama, kad globali paklausa organinei optoelektronikai 2020 metais sieks 76 milijardus USD.

Organinių šviesą emituojančių puslaidininkių srityje mokslininkai didelį dėmesį skiria būtent mažamolekulių junginių sintezei dėl tam tikrų priežasčių: galima sintezė su tikslia junginių chemine struktūra bei aukštu medžiagų išgryninimo laipsniu. Efektyvių organinių puslaidininkių paiešką palengvina sisteminga informacija apie jų savybių ir struktūros savitarpio priklausomybę. Siekiant įvertinti šią priklausomybę yra sintetinami panašios cheminės struktūros junginiai, besiskiriantys tam tikru požymiu, pavyzdžiui pakaitų pobūdžiu, jų kiekiu, padėtimi molekulėje.

Ypač didelis mokslininkų dėmesys yra skiriamas mėlynai fluorescencija pasižymintiems junginiams. Energija, reikalinga sužadinti mėlynai fluorescuojančią molekulę, yra santykinai didelė, o didelės srovės pritaikymas prietaise mažina jo ilgaamžiškumą dėl vykstančių organinių junginių degradacijos. Optoelektronikos pramonėje susiduriama su dar viena užduotimi – didinti prietaisų efektyvumą. Junginiai, pasižymintys uždelstą fluorescencija (UF) yra nauja šviesą emituojančių medžiagų klasė. Tokių emiterių vidinis kvantinis efektyvumas gali siekti 100 %, lyginant su fluorescencija pasižyminčiais junginiais, kurių maksimalus našumas – 25 %. Sėkmingi moksliniai atradimai kuriant mėlynai šviečiančius junginius gali ženkliai pagerinti optoelektronikos prietaisų kvantinį našumą, ir ilgaamžiškumą.

Darbo tikslas – mažamolekulių mėlynai šviečiančių akridano, karbazolo ir imidazolo darinių sintezė ir tyrimas.

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti akridano ir karbazolo fragmentus turinčius tri-donorinius darinius;
2. susintetinti karbazolo darinius, turinčius imidazolo fragmentus;
3. ištirti susintetintų junginių fotofizikines savybes eksperimentiniais ir teoriniais metodais;
4. įvertinti tiriamųjų junginių pritaikymo optoelektronikos prietaisuose galimybes.

1. Literatūros apžvalga

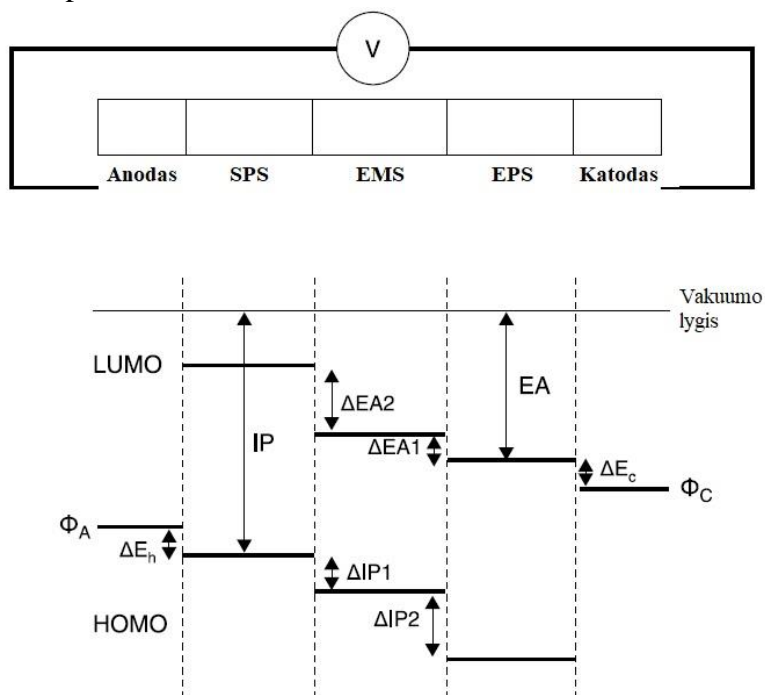
1.1. Organiniai puslaidininkiai

Pastaruosius penkiasdešimt metų tokios neorganinės medžiagos kaip silicio, galio arsenido, aliuminio junginiai buvo puslaidininkių pagrindas optoelektronikos pramonėje [1]. Tačiau 1977 metais C. K. Chiang su kolegomis pirmą kartą aprašė organinės medžiagos – poliacetileno – laidumo tyrimo rezultatus, kurie sukėlė revoliuciją puslaidininkių pramonėje pademonstruodami, jog organinės medžiagos taip pat gali būti naudojamos kaip elektros srovę pernešančios medžiagos [2]. Šis atradimas pastūmėjo mokslininkų tyrinėjimus organinių puslaidininkių srityje. Tačiau sekantys organinių molekulių nagrinėjimai stokojo stulbinančių rezultatų: organiniai puslaidininkiai neprilygo neorganiniams kvantiniu našumu, stabilumu ir ilgaamžiškumu [3]. Visi šie skirtumai yra paaiškinti atsižvelgus į molekulių sandarą: neorganinėse medžiagose molekulės yra sujungtos stipriais kovalentiniais ryšiais, kuriais krūvininkai gali netrikdomai migruoti, o organinėse medžiagose molekulės sujungtos silpnomis Van der Valso jėgų sąveikomis, bei krūvininkai lokalizuoti ant tam tikrų molekulių grupių. Organinių puslaidininkių medžiagose krūvio pernaša galima, kai junginiuose yra π konjuguotųjų elektronų, kuriose pakaitomis eina viengubos ir dvigubos, arba viengubos ir trigubos anglies atomų jungtys. Tokių junginių π orbitalės persidengia sudarydamos elektronų debesis, kuriuose krūvininkai gali migruoti nuo vieno molekulių fragmento prie kito [4]. Aromatinių junginių struktūrų skirtumai lemia skirtingą absorbuojamą bei emituojamą spektro dalį. Pavyzdžiui, į konjuguotąją sistemą įvedus daugiau viengubųjų ryšių paprastai absorbcijos ir emisijos smailės spektre pasislinks trumpųjų bangų ilgių link [5].

1.2. Organinių šviesą emituojančių diodų (OLED) struktūros raida

Pirmieji organiniai šviesą emituojantys diodai pasižymėjo aukšta eksploataavimo įtampa. Prietaise, kuriame emisinį sluoksnį sudarė antracenas, veikimo įtampa turėjo būti aukštesnė nei 100 V tam, kad pakankama krūvininkų dalis pasiektų rekombinacinę sritį. Nors ir tokiomis sąlygomis buvo pasiektas santykinai aukštas išorinis prietaiso kvantinis efektyvumas – 5 %, tokio elektroliuminescencinio (EL) prietaiso galios konversijos efektyvumas buvo mažesnis negu 0,1%. Siekiant sumažinti prietaisui reikalingą veikimo įtampą mokslininkai plonino organinį sluoksnį taip trumpindami krūvininkų kelių rekombinacinės srities link. Tai leido sumažinti reikalingą įtampą iki 30 V, tačiau šių prietaisų išorinis kvantinis našumas siekė vos 0,05 % [3,6,7,8]. Efektyviam viengubo sluoksnio OLED prietaisui sudaryti, emituojanti medžiaga turėtų pasižymėti aukštu liuminescencijos kvantiniu našumu, gebėjimu palengvinti krūvininkų injekciją iš elektrodų bei užtikrinti tinkamą krūvininkų pernašą. Deja, tokios medžiagos, išpildančios visas šias funkcijas, nėra. Nepaisant šių trūkumų mokslininkai ir toliau siekė sukurti naujos kartos ekranus, sudarytus iš lengvų ir lanksčių organinių medžiagų. Reikšmingas proveržis šioje srityje 1987 m. atliktas Kodak įmonės mokslininkų C.W Tang ir S.A. Van Slyke, kurie pirmieji pasiūlė prietaisą, sudarytą iš dviejų organinių sluoksnių [3]. Šio prietaiso efektyvumą OLED pirmtakų atžvilgiu lėmė dvi priežastys: tinkamų medžiagų elektrodams konstruoti parinkimas bei diamino sluoksnio įterpimas tarp emiterio ir anodo. Indžio-alavo oksido anodas bei magnio ir sidabro lydalo katodas atitinkamai palengvino skylių ir elektronų injekciją į organinius sluoksnius. O diamino sluoksnio įterpimas palengvino skylių pernašą iš prietaiso anodo į emisinį sluoksnį. Tokiame prietaise 1 % išorinis kvantinis našumas pasiektas įrenginį eksploatuojant prie mažesnės nei 10 V įtampos [9]. Vėliau sekė mokslininko Adachi publikacija, kurioje autorius pirmasis pasiūlė konstruoti prietaisą, sudarytą iš trijų skirtingas funkcijas atliekančių organinių sluoksnių [10]. Ši prietaiso struktūra tapo nepakeičiama šių laikų optoelektronikos pramonėje.

Dabar OLED prietaisų gamyboje yra naudojami trys pagrindiniai medžiagų sluoksniai: skylių pernašos sluoksnis (SPS), elektronų pernašos sluoksnis (EPS) bei tarp jų įterptas emisinis sluoksnis (EMS). Įjungus elektros srovę anodas ir katodas atitinkamai atlieka skylių bei elektronų injekciją į organinių medžiagų sluoksnius. Tuomet krūvininkai per skylių ir elektronų pernašos sluoksnius keliauja emisinio sluoksnio link, kuriame sukeliama spinduliuojančios medžiagos elektroliuminescencija krūvininkams rekombinavus. Siekiant modeliuoti prietaiso struktūrą bei įvertinti organinių sluoksnių tarpusavio suderinamumą dažnai yra naudojama energijos lygmenų diagrama, pavaizduota 1 paveiksle.



1 pav. Trijų sluoksnių prietaiso energijos lygmenų diagrama

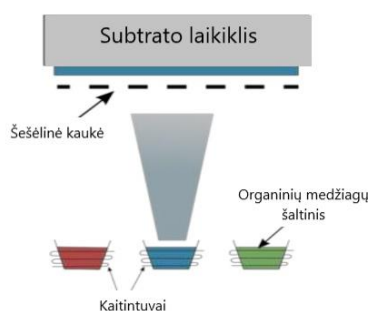
Charakteringų parametru – elektronų giminingumo EA (arba LUMO energijos lygmens) ir jonizacijos potencialo IP (arba HOMO energijos lygmens) – lygmenų suderinimas atitinkamai su katodo Φ_C ir anodo Φ_A darbo funkcija lemia krūvininkų injekcijos OLED prietaisuose efektyvumą. Dideli šių lygmenų tarpusavio energijų skirtumai sudaro reikšmingus barjerus skylių injekcijai iš anodo ($\Delta E_h = \Phi_A - IP$) ir elektronų injekciją iš katodo ($\Delta E_c = \Phi_C - EA$). Efektyviai krūvininkų injekcijai ir pernašai rekombinacinės srities link minimalus energijų skirtumas yra siektinas ΔE_c , ΔE_h , $\Delta IP1$ ir $\Delta EA1$ rodikliuose. Užtikrinus didesnę energetinę skirtumą tarp lygmenų, atsispindintį $\Delta IP2$ ir $\Delta EA2$ rodikliuose, galima blokuoti skylių ir elektronų perėjimą į atitinkamai EPS ir SPS sluoksnius ir taip maksimaliai padidinti krūvininkų rekombinaciją emisiniame sluoksnyje [11]. Trijų sluoksnių prietaisų tobulinimas nesiliovė. Siekiant padidinti prietaiso efektyvumą mokslininkai tarp anodo ir SPS įterpė daugiau skirtingas funkcijas atliekančių sluoksnių, kaip skylių injekcinį (SIS) ir skyles blokuojantį (SBS) sluoksnius. Tačiau kaip ir buvo paminėta anksčiau, didinant sluoksnių skaičių, didėja krūvininkų kelias rekombinacijos srities link, o tai lemia elektros srovės didinimo poreikį OLED prietaise. Taip pat žinoma, jog srovės didinimas sutrumpina prietaiso veikimo laiką dėl organinių medžiagų degradacijos. Dėl šių priežasčių projektuojant OLED prietaisą susiduriama su reikalavimu: išgauti pakankamą šviesumą eksploatuojant prietaisą kiek įmanoma mažesne srove [12].

1.3. Organinių šviesą emituojančių diodų gamybos metodai

Organinių šviesą emituojančių diodų pramonėje prietaisai yra gaminami ant substrato formuojant organinius sluoksnius. Tai gali būti atlikta keliais būdais.

Šešėlinė kaukė [4].

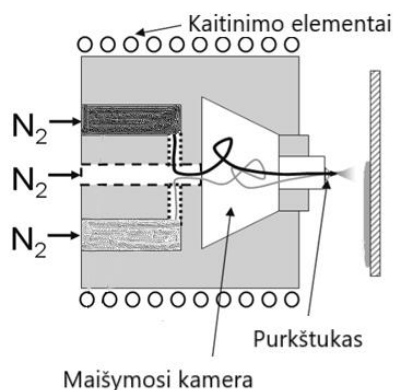
Dažniausiai naudojama formuoti organiniams sluoksniams iš mažamolekulių junginių. Principinė šešėlinės kaukės schema pavaizduota 2 paveiksle. Organinės molekulės yra atsargiai šildomos vakuuminėje kameroje. Pasiekus šių medžiagų garavimo temperatūrą garai kameroje kyla aukštyn kol pasiekia vėsinaimą substratą, ant kurio nusėda ir sudaro ploną organinės medžiagos sluoksnį. Tačiau šis metodas turi trūkumų: šildymo sukeltas organinių junginių garavimo greitis nėra pastovus ir šiuo būdu formuojami organiniai sluoksniai nėra tolygūs. Taip pat didelė dalis organinių junginių nusėda ne ant substrato, o ant vakuuminės kameros paviršių. Dėl šių priežasčių šis metodas išlieka brangus ir nepritaikomas dideliems ekranams gaminti.



2 pav. Principinė šešėlinės kaukės schema

Organinių garų fazės nusodinimas [13].

Principinė organinės garų fazės nusodinimo schema pavaizduota 3 paveiksle. Nedideliame slėgyje, šildomų sienų reaktoriaus kameroje, išgarintos organinės medžiagos dujų nešėjų pagalba yra transportuojamos link vėsinaimo substrato ant kurio nusėda ir sudaro ploną sluoksnį. Dujų nešiklių naudojimas padidina proceso efektyvumą bei sumažina OLED prietaisų gamybos kaštus.

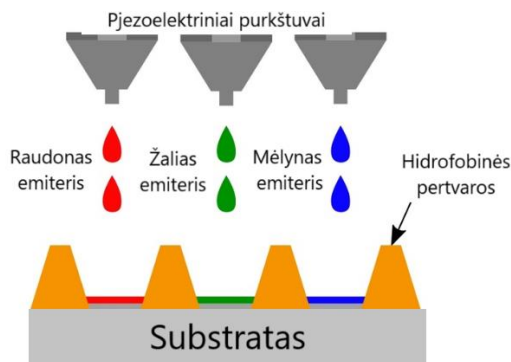


3 pav. Principinė organinės garų fazės nusodinimo schema

Rašalinis spausdinimas [13].

Pigiausia bei dažniausiai taikoma technika, naudojama daugiau nei 20 metų. Efektyvus ir itin sumažinantis gamybos kaštus metodas, įgalinantis didelių sluoksnių formavimą platiems prietaisams, kaip TV ekranai, elektroninės skelbimų lentos. Principinė rašalinio spausdinimo schema pavaizduota 4 paveiksle. Šis metodas pagrįstas analogišku principu, pritaikytu popieriaus spausdinime. Organiniai sluoksniai purškiami ant substrato naudojant precizinius pjezoelektrinius purkštuvus. Tuo tarpu

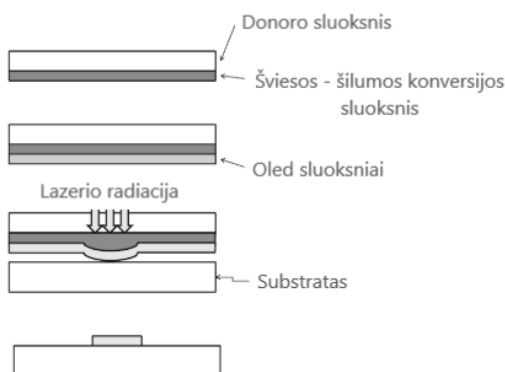
substrato paviršius modifikuojamas sudarant hidrofilines / hidrofobines sritis tam, kad purškiami lašeliai nesusiliėtų.



4 pav. Principinė rašalinio spausdinimo schema

Lazeriu indukuotas terminis vaizdavimas (LITI) [14]

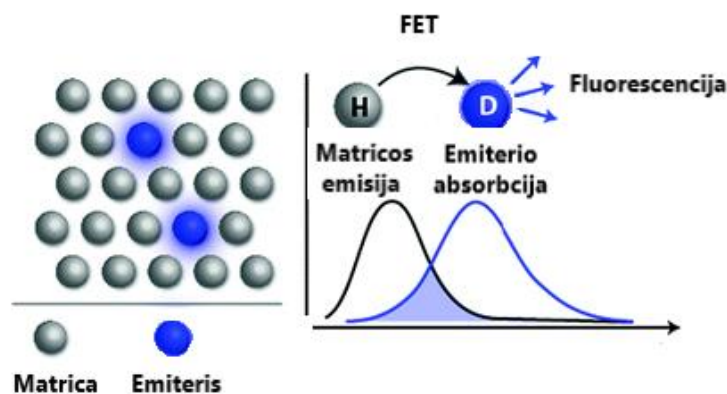
LITI metodas naudoja lazerių spinduliuotės sukeltą šviesos – šilumos konversiją. Principinė LITI schema pavaizduota 5 paveiksle. Šiuo metodu sugeneruota šiluma perneša organines molekules ant substrato. Šiam tikslui pasiekti naudojamas donoro sluoksnis, kuris struktūrinių elementų dėka absorbuoja šviesą ir paverčia ją šiluma. Tuomet šilumos veikiamas organinis sluoksnis atsiskiria nuo donoro sluoksnio ir nusėda ant substrato. Vienas didžiausių šio metodo pranašumų prieš kitus yra tai, jog vienu formavimo ciklu galima pernešti daugiau nei vieną organinį sluoksnį.



5 pav. Principinė LITI schema

Emiterio legiravimas į matricą [15].

Šiuo metu optoelektronikos pramonėje konkuruoja dviejų OLED prietaisų struktūros [16]. Pirmųjų fluorescencinių spinduolių emisinių sluoksnį sudarė vienas junginys. Antruose vieną emisinių sluoksnį sudaro du junginiai: stipriomis fluorescencijos savybėmis pasižymintis emiteris ir plačią energijos juostą turinti matrica. Tokio prietaiso eksploatavimo metu matricoje sugeneruoti singuletiniai eksitonai gali būti perduoti emiteriui Foster energijos perdavimo (FET) mechanizmu. Emiterio legiravimo į matricą principinė schema pavaizduota 6 paveiksle.



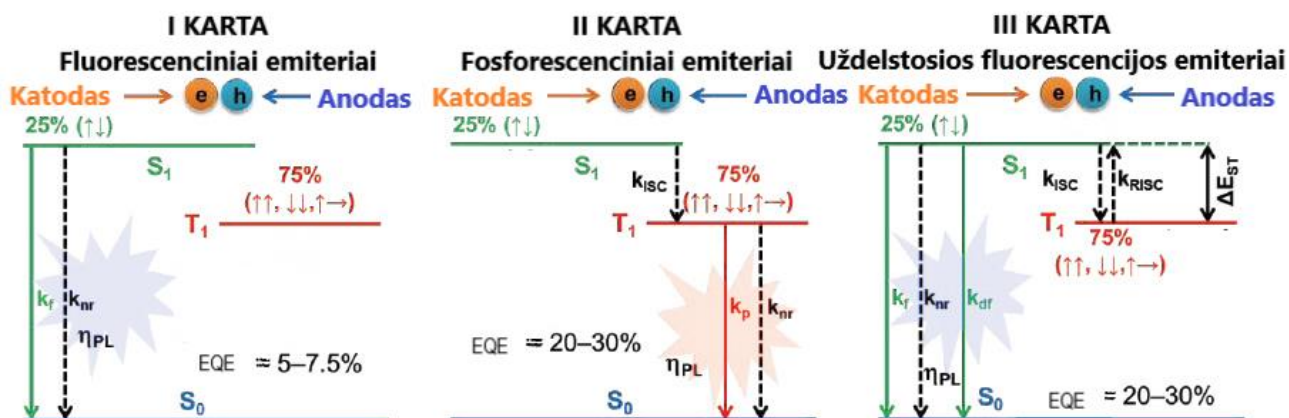
6 pav. Emiterio legiravimas į matricą

Foster energijos perdavimas yra sąveika tarp dviejų chromoforų. Efektyviam Foster energijos perdavimui matricos emisijos spektras turi persidengti su emiterio absorbcijos spektru. Tokia matricos – emiterio sistema iš esmės padidina EL prietaiso efektyvumą ribojant koncentracijos gesinimo fenomeną [17]. Dažniausiai efektyvi emiterio koncentracija matricoje neviršija 3 %. Tačiau toks emiterio koncentracijos tikslumo reikalavimas komplikuoja prietaiso gamybą, o neatitikimai gali sąlygoti eksploatacinių savybių variaciją. Taip pat dviejų junginių naudojimas viename emisiniame sluoksnyje gali lemti junginių išsisluoksniavimą arba emiterio agregavimąsi. Kitas svarbus reikalavimas konstruojant tokį EL prietaisą yra tinkamas matricos parinkimas. Matricos energijos juosta turi būti platesnė už emiterio energijos juostą, tačiau naudojant plačios energijos juostos matricą didėja poreikis eksploatuoti prietaisą aukštesne įtampa. Siekiant įterpti plačią energijos juostą turintį mėlynai šviečiantį emiterį į dar platesnę energijos juostą pasižyminčią matricą, rizikuojama naudoti aukštą įtampą, galinčią skatinti organinių medžiagų degradaciją. Dėl šios priežasties svarbu, kad junginiai pasižymėtų cheminiu stabilumu.

1.4. Emisinio sluoksnio raida

1.4.1. Pirmos kartos OLED prietaisais

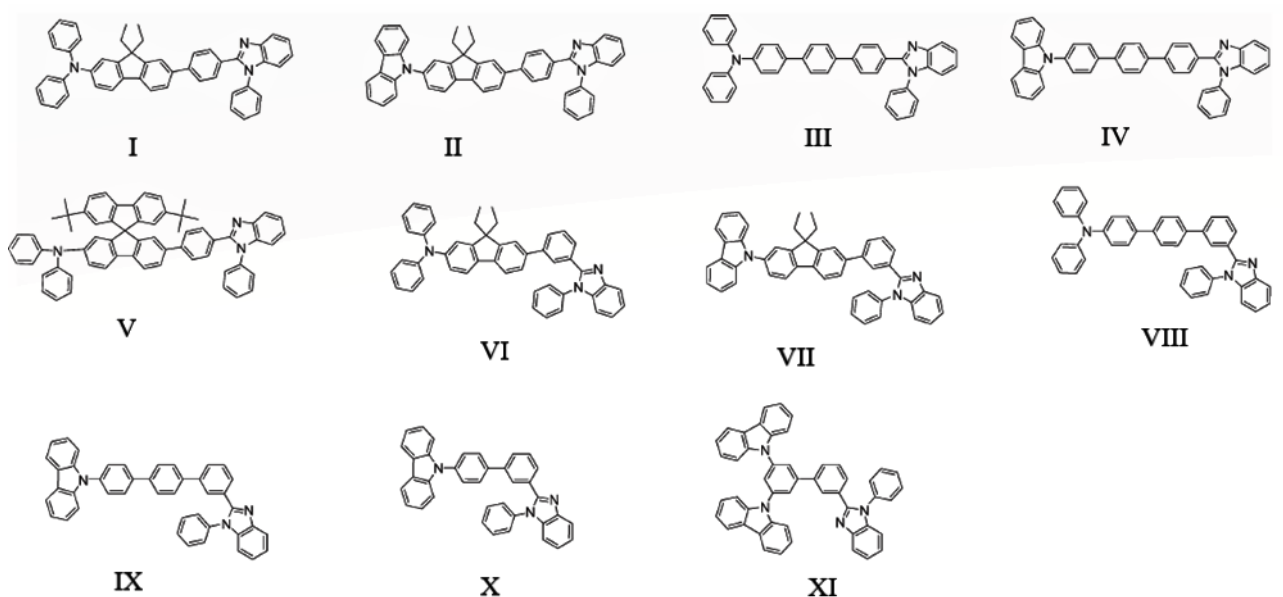
Pirmajai kartai priklausantys organiniai šviesą emituojantys prietaisai stulbinančiais rezultatais nepasižymėjo: jų efektyvumą ribojo kvantinės mechanikos prielaidos, teigiančios, jog sužadintą molekulę krūvininkai iš pagrindinės būsenos peršoka į sužadintą singuletinę ir tripletinę būsenas santykiu 1:3 [18]. Singuletinio eksisteno gyvavimo trukmė yra trumpa ($<10^{-4}$ s), sužadinta dalelė grįžta į pagrindinę būseną išspinduliuojant fotonus ir taip praranda absorbuotą energiją. Tripletinių eksistenu gyvavimo trukmė yra daug ilgesnė (nuo sekundės iki minutės). Dėl ilgos gyvavimo trukmės eksistoni kaskadiškai atlieka nedidelius šuolius į žemesnius virpesinius lygmenis ir taip nespinduliniu būdu praranda energiją. Taigi didžioji dalis, 75 % elektros energijos, yra išievojama generuojant „tamsiuosius“ tripletinius eksistonus, o tik 25 % energijos generuoja šviesą emituojančius singuletinius eksistonus. Pirmos kartos fluorescencinių emiterių veikimo schema pavaizduota 7 paveiksle.



7 pav. Fluorescencinių, fosforescencinių ir uždelstosios fluorescencijos emiterių veikimo schema

Tačiau net jeigu emituojančios medžiagos fluorescencijos kvantinis našumas Φ_{pl} siektų 100 %, ir visi sugeneruoti singuletiniai eksitonai atliktų spindulinius šuolius į pagrindinę būseną, pirmos kartos OLED prietaiso išorinis kvantinis efektyvumas (EQE) galėtų pasiekti tik 5 – 7,5 %, atsižvelgiant į šviesos išstrukos koeficientą prietaiso optinėje sistemoje (η_{ext}^{max} 20–30 %). Tai yra esminė priežastis, ribojanti pirmos kartos prietaisų pritaikymą pramonėje.

Projektuojant mėlynos spalvos fluorescencinius spindulius mokslininkai susiduria su daugiausia iššūkių. Kaip buvo paminėta anksčiau, energija, reikalinga sužadinti mėlynai fluorescuojančią molekulę, yra santykinai didelė, o didelės srovės pritaikymas prietaise mažina jo ilgąamžiškumą dėl vykstančių organinių junginių degradacijos. Įvairiausios molekulės struktūros buvo pasiūlytos mokslininkų siekiant pagaminti efektyvų, spalvos koordinatės atitinkantį bei tinkamą šviesumą demonstruojantį prietaisą. Prietaiso emituojamų bangų ilgį galima reguliuoti modeliuojant molekulių sandarą. Vienas iš siūlomų metodų projektuojant mažos molekulinės masės emiterius yra naudoti junginius, gebančius pasižymėti bipolinėmis pernašos savybėmis [19]. Tokių junginių struktūrose įvedami tiek skylių, tiek elektronų pernaša pasižymintys fragmentai, sujungti aromatiniais tilteliais. Pavyzdžiui, arilamino grupė yra gerai žinoma kaip skyles pernešanti, o benz[d]imidazolil grupė – elektronus pernešanti. Viena mokslininkų grupė iš šių fragmentų sumodeliavo 11 junginių bei įvertino jų absorbcijos ir emisijos regionus, fluorescencinį efektyvumą, tripletines energijas, priklausomai nuo molekulių struktūros [20]. Sumodeliuotų junginių struktūros pavaizduotos 8 paveiksle. Analizuojant gautus rezultatus buvo pastebėtas absorbcijų smailių poslinkis raudonosios spektro dalies link praplečiant konjugaciją tarp arilamino ir imidazolo fragmentų, kai: (1) aromatinis tiltelis nėra vienoje plokštumoje su gretimais molekulės fragmentais (**I** > **III** ir **II** > **IV**); karbazolo fragmentas pakeistas stipresnėmis donoringėmis savybėmis pasižyminčiu difenilamino fragmentu (**I** > **II**, **III** > **IV**, **VI** > **VII**, **VIII** > **IX**); (3) kai imidazolo fragmentas aromatinio tiltelio atžvilgiu prijungtas *para* pozicijoje, lyginant su *meta* pozicija (**I** > **VI**, **II** > **VII**, **II** > **VIII**, **IV** > **IX**). Tokia pat tendencija pastebėta matuojant emisijos smailių vertes: (1) fluorenilfenilo aromatinį tiltelį turintys junginiai pasižymi didesne emisijos bangų λ_{em} verte nei junginiai su trifenilo tilteliu (**I** > **III** ir **II** > **IV**); (2) junginiai su difenilamino fragmentais turi didesnes λ_{em} vertes nei junginiai su karbazolo fragmentais (**I** > **II**, **III** > **IV**, **VI** > **VII**, **VIII** > **IX**); (3) junginiai, kuriuose imidazolo grupė prie aromatinio tiltelio prijungta *para* padėtyje, pasižymi didesne λ_{em} verte nei junginiai, prijungti *meta* padėtyje (**I** > **VI**, **II** > **VII**, **III** > **VIII**, **IV** > **IX**).



8 pav. Fluorescenciniai emiteriai pasižymintys bipolinėmis pernašos savybėmis

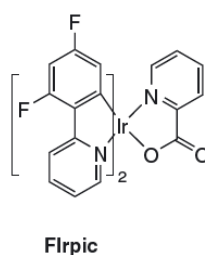
Taip pat buvo pastebėta, jog karbazolo grupių naudojimas molekulinėse struktūrose padidina tripletinės energijos lygmenį [21]. Pakeitus difenilamino grupes karbazolo fragmentu padidėja junginių tripletinės energijos: **I** ($E_{T(\text{sluoksnis})} = 2,22 \text{ eV}$) < **IV** ($E_{T(\text{sluoksnis})} = 2,33 \text{ eV}$) ir **VI** ($E_{T(\text{sluoksnis})} = 2,30 \text{ eV}$) < **VII** ($E_{T(\text{sluoksnis})} = 2,40 \text{ eV}$). Iš šių junginių taip pat buvo sukonstruoti vieno sluoksnio EL prietaisai bei įvertinti jų efektyvumai. Pastebėta, jog prietaisai, sudaryti iš fenilamino darinių, pasižymi didesniu išoriniu kvantiniu efektyvumu nei prietaisai, sudaryti iš karbazolo darinių (**II**, **IV**, **VII**, **IX**). Didesnis energijos barjeras tarp ITO anodo darbo funkcijos (apie 4,7 eV) ir karbazolo darinių HOMO orbitalių energijos lygmens (5,6 eV) trukdė skylių injekciją, kaip matyti iš reikalingos mažesnės įjungimo įtampos difenilamino junginių atžvilgiu.

Efektyviai elektroluminescencijai taip pat svarbu, kad junginių skylių ir elektronų judriai būtų suderinti [22]. Pastebėta, jog **VII** ir **VIII** junginių elektronų ir skylių judriai skiriasi beveik 10 kartų, dėl šios priežasties šių junginių prietaisų efektyvumas nedidelis. Apibendrinant šių prietaisų charakteristikas reiktų paminėti, jog geriausiomis savybėmis pasižymėjo prietaisai, sudaryti iš **I**, **III**, **V** junginių. Esant 100 mA/cm^2 srovės tankiui šių junginių charakteristikos: **I**: luminescencija, $L = 2378 \text{ cd/m}^2$; išorinis kvantinis efektyvumas, $\text{EQE} = 2,4 \%$; **III**: $L = 1925 \text{ cd/m}^2$, $\text{EQE} = 2,4 \%$; **V**: $L = 1750 \text{ cd/m}^2$, $\text{EQE} = 1,4 \%$.

1.4.2. Antros kartos OLED prietaisas

Antrosios kartos OLED prietaisų emisija pagrįsta fosforescuojančiomis medžiagomis. Didžiąja dalį fosforescuojančių emiterių sudaro sunkieji pereinamieji metalai, kaip Ir(III), Pt(II), Os(II), Au(III), Ru(II) ir Cu(I), įterpti į organinės molekulės struktūrą [23]. Šių metalų organiniai kompleksiniai junginiai demonstruojantys intensyvią fosforescenciją kambario temperatūroje ir arti 100 % vidinį kvantinį našumą buvo panaudoti konstruoti aukšto efektyvumo fosforescencinius OLED (PHOLED) prietaisus [24]. Sunkieji metalai padidina sukinio-orbitos sąveikos vyksmą (SOC), kurio metu tripletinės ir singuletinės būsenos susimaišo [25]. Tokiu būdu vyksta draudimų nepaisantys reiškiniai: sunkaus pereinamojo metalo dėka vyksta interkombinacinė konversija iš singuletinių į tripletines būsenas bei tripletinių eksistenu energijos emisiją fosforescuojant [26]. Antros kartos fosforescencinių

emiterių veikimo schema pavaizduota 7 paveiksle. Modifikuojant ligando struktūrą galima suderinti sužadintos būsenos energijos lygmenį bei taip modeliuoti molekulės emisijos spalvą [27]. Tarp visų šių fosforescencinių molekulių, iridžio šeimos kompleksiniai junginiai yra populiariausi dėl jų santykinai trumpos sužadintos būsenos gyvavimo trukmės, aukšto emisijos efektyvumo bei spalvos reguliavimo galimybės plačiame spalvų diapazone [28]. Didžiausios problemos iškyla konstruojant mėlynos spalvos prietaisus. Raudoni bei žali emiteriai jau plačiai taikomi OLED pramonėje, tuo tarpu mėlynos spalvos emiterių plati emisijos juosta reikalauja eksploatuoti prietaisą pajungus santykinai aukštą įtampą. Aukšta įtampa geba nutraukti ryšius tarp metalo atomo ir ligando ir taip sumažinti prietaiso veikimo laiką. Pavyzdžiui, iridžio kompleksų emiteriai pagal ligando sandarą paprastai skirstomi į tris grupes: arilpiridino, karbazolo bei karbeno tipo junginiai. Arilpiridino tipo iridžio komplekso vienas pirmųjų ir labiausiai nagrinėtų emiterių yra **Firpic**, kurio molekulinė junginio struktūra pavaizduota 9 paveiksle. Šis junginys pasižymėjo 100 % vidine kvantine išeiga, o ši emiterių turintys prietaisai – 30,3 % išorine kvantine išeiga. Tačiau toks prietaisas spinduliavo žalsvai mėlyną spalvą (λ_{em} – 475 nm). Siekiant išgauti tamsiai mėlyną spalvą mokslininkai taikė kelis metodus. Vienas iš jų buvo prijungti elektroneigiamas grupes (-CN, -F, sulfonil, karbonil) prie arilfragmentų (šios grupės atžvilgiu pasiskirsto HOMO orbitalės). Kitas būdas – prie ligando prijungti fragmentus, pasižyminčius elektrodonorinėmis savybėmis (ligando grupės atžvilgiu pasiskirsto LUMO orbitalės). Taigi taip prijungiant atitinkamas grupes prie aril- arba ligando fragmentų galima padidinti energijos juostą tarp HOMO ir LUMO orbitalių, bei patamsinti spinduliuojamą mėlyną spalvą.



9 pav. Junginio **Firpic** molekulinė struktūra

1.4.3. Trečios kartos OLED prietaisais

Pirmasis bandymas panaudoti TADF reiškinį OLED prietaisuose buvo atliktas 2009 metais [29]. Tačiau tolimesnį proveržį šioje srityje 2012 metais atliko mokslininkas C. Adachi su kolegomis. Panaudojus naujai susintetintas, dideliu fluorescenciniu efektyvumu pasižyminčias TADF molekules, buvo pasiektas 30 % OLED prietaiso išorinis kvantinis našumas [30]. Šis mokslinis proveržis paneigė ilgai taikytas fluorescencinių spindulių efektyvumo ribojimo taisykles, bei atvėrė naujas galimybes efektyvių OLED prietaisų gamybai. Pagrindinis rodiklis modeliuojant TADF reiškinį pasižyminčius emiterius yra palengvinta atgalinė interkombinacinė konversija, kurios metu eksistoniškai dėl nedidelio energijų lygių skirtumo gali peršokti iš tripletinės (T_1) į singuletinę (S_1) būseną [31]. Tokių trečios kartos uždelstosios fluorescencijos emiterių veikimo schema pavaizduota 7 paveiksle. Taip pat svarbu, kad tripletinė būseną būtų stabili. Kadangi atgalinė interkombinacinė konversija yra nespindulinis perėjimas iš mažesnės energijos vibruojančio lygmens T_1 į energetiniu požiūriu aukštesnį sužadintos molekulės lygmenį S_1 , uždelstosios fluorescencijos (UF) efektyvumas bei gyvavimo trukmė yra itin temperatūrai jautrūs procesai. Aukšta temperatūra palengvina endoterminį perėjimą. Žemesnėje temperatūroje ($< 100K$) uždelstosios fluorescencijos kvantinis efektyvumas gerokai sumažėja. Šie rodikliai yra išskirtinis TADF reiškinį pasižyminčių junginių bruožas.

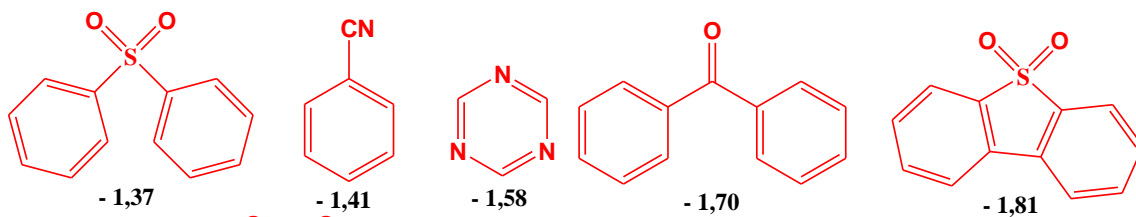
Atgalinės interkombinacinės konversijos priklausomybę nuo temperatūros nusako Boltzman pasiskirstymas:

$$k_{RISC} \propto \exp\left(\frac{\Delta E_{ST}}{k_b T}\right)$$

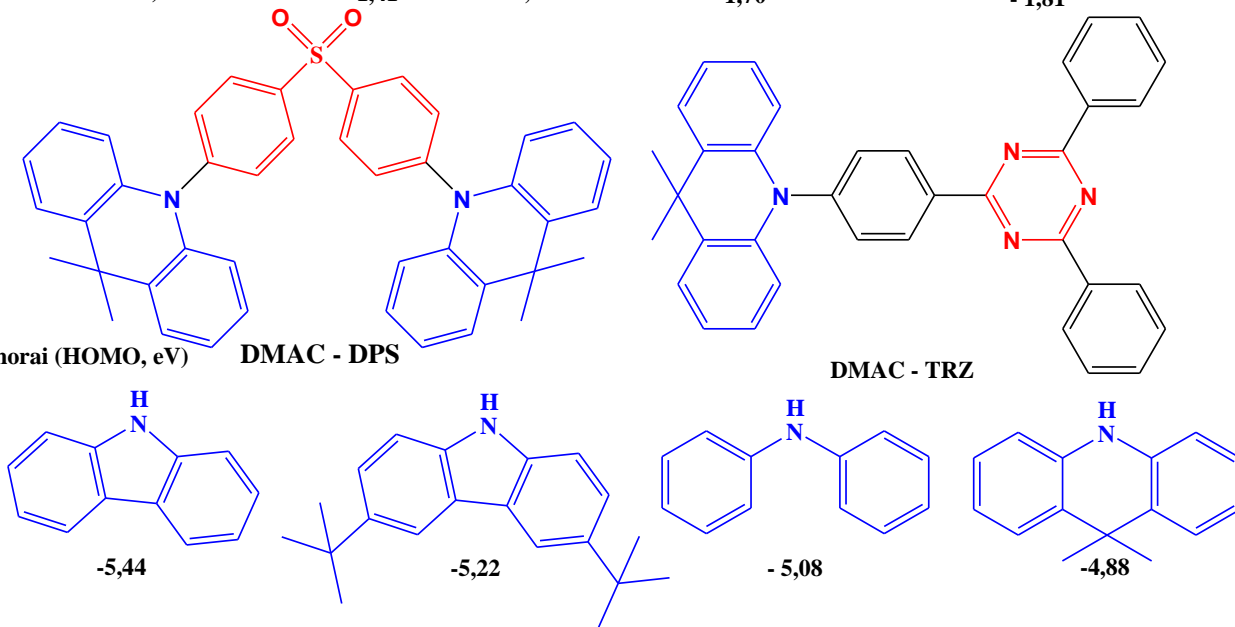
k_{RISC} – atgalinės interkombinacinės konversijos greičio koeficientas; ΔE_{ST} – singuletinės ir tripletinės energijų skirtumas, k_b – Boltzman konstanta, T – temperatūra

Būtina paminėti, kad nors ir temperatūros kėlimas padidina atgalinės interkombinacinės konversijos vyksmą, tačiau fluorescencijos kvantinė išeiga gali mažėti dėl vykstančių nespindulinių deaktyvacijos procesų. Tokie prieštaringi temperatūros procesai įpareigoja ieškoti optimaliai temperatūrai efektyvių TADF emiterių. Paprastai, norint paskatinti atgalinę interkombinacinę konversiją siekiama mažinti ΔE_{ST} dydį. Šis dydis proporcingas orbitalių sanklotos integralui bei mažėja kai pagrindinės ir sužadintos būsenų bangų funkcijų sanklota mažėja. Kai nerišančių n elektronų orbitalės ir sužadintos π elektronų orbitalės ($n - \pi^*$) persikloja stačiu kampu, ΔE_{ST} tampa mažas dėl mažo sanklotos integralo. Tuo tarpu jeigu nagrinėtume aromatinius junginius, kuriuose dominuoja sužadintos π orbitalės, pastebėtume, kad tokie junginiai pasižymi dideliu $\pi - \pi^*$ orbitalių persidengimu, todėl junginių ΔE_{ST} dažnai viršija 1 eV [32]. Tačiau taip pat efektyviai prietaiso liuminescencijai pasiekti reikalingi junginiai su aukštu kvantiniu našumu. Tokių junginių spinduliavimo greičio konstanta (k_r) turi būti didelė. Didėjant junginių pagrindinių ir sužadintos būsenų bangos funkcijos persidengimui, didėja k_r bei kvantinis našumas. Taigi, modeliuojant molekules, kurių aukštą efektyvumą sąlygotu interkombinacinė konversija bei kurios pasižymėtų spinduliavimo našumu, susiduriama su tarpusavyje nesuderinamais rodikliais ΔE_{ST} ir k_r . Kol kas vienas iš efektyviausių strategijų modeliuojant TADF junginius yra susuktos molekulės dizainas. Stipri intramolekulinė krūvio pernaša molekulėse pasiekama naudojant donorinius-akceptorinius fragmentus. Tokiose molekulėse donoro ir akceptoriaus fragmentai vienas kito atžvilgiu pasisuka statmenu kampu. Susuktos molekulinės struktūros sumažina sužadintos būsenos orbitalių sanklotos integralą bei taip padidina atgalinės interkombinacinės konversijos vyksmą [33]. Modeliuojant molekules svarbu reguliuoti HOMO-LUMO juostą ir emisijos spalvą naudojant tinkamas donoro-akceptoriaus kombinacijas. Dažniausiai pasirenkami donoriniai ir akceptoriniai fragmentai pavaizduoti 10 paveiklse. Siekiant susintetinti mėlynos spalvos emiterius donoriniu fragmentu dažniausiai pasirenkami karbazolo, difneilamino, akridano junginiai dėl jų vidutiniškai stiprių elektrodonorinių savybių bei aukštos tripletinės būsenos. Šie fragmentai naudojami kartu su nestipriomis elektronų traukos savybėmis pasižyminčiais akceptoriais, pavyzdžiui, difenilsulfonas. Tokių donorinių ir akceptorinių fragmentų kombinavimas užtikrina, jog krūvio pernašos emisija nepasislinktų mažesnės energijos spektro dalies link. Pavyzdžiui, TADF emiterių, kuriuose akceptorius – difenilsulfonas, o donoras – difenilaminas, bis(4-tret-butilfenil)aminas arba 3,6-di-tret-butylcarbazonas, emisijos smailės DPEPO matricoje yra atitinkamai 421, 430, 423 nm. Vienas iš sukurtų efektyviausių TADF emiterių publikuotas C. Adachi mokslinės grupės yra junginys **DMAC-DPS**, pavaizduotas 10 paveiksle [34]. Šis junginys emituoja 463 nm ilgio bangas, o šio emiterio pagrindu sukonstruoto prietaiso efektyvumas (EQE) siekė 19,5 %. Dar vienas emiteris (**DMAC-TRZ**) pasižymėjo didesniu išoriniu kvantiniu našumu (26,5 %), tačiau šis emiteris spinduliuoja šviesiai mėlyną spalvą bei nėra tinkamas konstruoti prietaisus, kuriuose reikia aukšto spalvų atitikimo rodiklio [35].

Akseptoriai (LUMO, eV)



Donorai (HOMO, eV)



10 pav. TADF junginių donoriniai ir akceptoriniai fragmentai bei DMAC-DPS ir DMAC-TRZ junginių molekulinės struktūros

1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Literatūros apžvalgoje aptarta krūvio pernaša organiniuose puslaidininkiuose padėjo suprasti organinių šviesą emituojančių diodų veikimo principą. Organinių šviesą emituojančių diodų struktūros analizė padėjo įsisavinti sluoksnių suderinamumo svarbą efektyvaus prietaiso formavimo procese. Aptarti OLED konstravimo metodai leido suvokti optoelektronikos pramonėje vykstančius gamybos procesus. Aptartų fluorescencinių, fosfoerescencinių, ir uždelstos fluorescencijos emiterių struktūros suteikė svarbios informacijos tiriamiems objektams pasirinkti. Idėja modeliuoti tik donorinius fragmentus turinčią molekulę, kurioje fragmentai pasisuktų stačiu kampu vienas kito atžvilgiu, ir tikėtinaai sąlygotų silpną HOMO ir LUMO orbitalių sanklotą, yra unikali. Tikimasi, kad tri-donoriniai junginiai pasižymės tinkamu terminiu stabilumu, švies mėlyna spalva ir galbūt demonstruos uždelstosios fluorescencijos vyksmą. Tuo tarpu aptartos pirmosios kartos emiterių struktūros, sudarytos iš karbazolo, imidazolo ir fenilo fragmentų pademonstravo mėlyną emisiją, santykinai aukštą kvantinį našumą, bipolinę krūvio pernašą bei aukštas tripletines energijas. Dėl šių priežasčių buvo pasirinkta sintetinti molekules sudarytas iš šių fragmentų, ištirti fotofizikines savybes bei išbandyti šias medžiagas OLED aktyviajame sluoksnyje.

2. Medžiagos ir metodai

2.1. Medžiagos

Alavo chloridas (SnCl_2 , 98 %, Aldrich).

Aluminio chloridas (AlCl_3 , 98 %, Aldrich).

Acto rūgštis (CH_3COOH , 99 %, Reachem).

Acto rūgšties anhidridas ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 98 %, Aldrich).

Amonio acetatas (NH_3COOH , 99 %, Reachem).

Benzilas ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$, 98 %, Aldrich).

Bis(tri-tret-butilfosfin)paladis(0), ($\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Pd}$, 99,9 %, Alfa Aesar).

2-Chlor-2-metilpropanas ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, 99 %, Aldrich).

Cinko chloridas (ZnCl_2 , 98 %, Reachem).

2,7- Di-tret-butil,9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas ($\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{N}$, 97 %, Center for physical sciences and technology).

9-(2-Etilheksil) -9H-karbazolas ($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}$, 97 %, Aldrich).

9-Etil-9H-karbazolas ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$, 97 %, Aldrich).

9-Etil-9H-karbazol-3-aminas ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$, 98 %, Aldrich).

9-Etil-9H-karbazol-3-karbaldehydas ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$, 98 %, Aldrich).

9H-Karbazolas ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$, 95 %, USSR).

Kalio hidroksidas (KOH , 99 %, Reachem).

Magnio sulfatas (MgSO_4 , 99 %, Reachem).

Natrio tret-butoksidas ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NaO}$, 97 %, Aldrich).

Natrio sulfatas (Na_2SO_4 , 99 %, Reachem).

N-bromsukcinimidis ($\text{C}_4\text{H}_4\text{BrNO}_2$, 99 %, Aldrich).

Vandenilio chlorido rūgštis (HCl , 37 %, Reachem).

Vario (II) nitrato trihidratas ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Aldrich).

2.2. Aparatūra

Masių spektrometrija (MS)

Masių spektrai gauti naudojantis *Waters ZQ 2000* masės spektrometru.

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

^1H BMR ir ^{13}C BMR spektrai užrašyti *Bruker Avance III* spektrometru, kaip tirpiklį naudojant deuterintą chloroformą (CDCl_3). Spektro skalė sugraduotos milijoninėmis dažnio dalimis (m.d). Tyrimai atlikti organinės sintezės katedros tyrėjų.

Infraraudonoji spektroskopija (IR)

IR spektras užrašytas *Perkin Elmer Spectrum GX* spektrometru.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Junginių bandinio masės nuostolio priklausomybė nuo temperatūros buvo registruota naudojant *Mettler Toledo TGA/SDTA 8G1^e* įrangą. Matavimai atlikti azoto aplinkoje, kaitinimo greitis – 20 °C/min. Tyrimas atliktas polimerų chemijos ir technologijos katedros dr. J. Simokaitienės.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Junginių DSK kreivės užrašytos *Q100 TA DSC* aparatu. Bandiniai buvo kaitinami registruojant lydymosi signalą, atšaldomi bei vėl kaitinami. Kaitinimo greitis – 10 °C/min. Tyrimas atliktas polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjos dr. J. Simokaitienės.

Ultravioletinė ir regimoji spektroskopija (UV)

Bandinių praskiestų tirpalų (10^{-4} M) ir sluoksnių absorbcijos spektrai regimojoje ir ultravioletinėje srityje užrašyti *Avantes AvaSpec-2048 XL* spektrometru. Bandinių sluoksniai paruošti liejant tirpalus ant kvarcinių stikliukų. Matavimuose kaip tirpiklis pasirinktas tetrahidrofuranas.

Fluorescencinė spektroskopija

Bandinių praskiestų tirpalų (10^{-4} M) ir sluoksnių emisijos spektrai užrašyti *Edinburgh Instruments FLS980* spektrometru. Spektų registracijos greitis 1 nm/s. Bangos ilgis pateiktas nanometrais (nm). Sluoksniai paruošti liejant tirpalus ant kvarcinių stikliukų. Bandinių tirpalai gauti ištirpinus junginius tetrahidrofurane (THF).

Ciklinė voltamperometrija (CV)

Matavimai atlikti pasitelkiant *Autolab PGSTA20* aparatūros trijų elektrodų celę naudojant standartinį platinos, darbinį anglies bei lyginamąjį Ag/AgNO_3 elektrodus. Eksperimentai vykdyti sauso dichlormetano tirpale kaip elektrolitą naudojant tetrabutilamonio heksafluorfosfiną (0,1 M). Tyrimas buvo atliktas inertinėje argono aplinkoje, kambario temperatūroje, matavimai kalibruoti naudojant standartinę ferocenas/ferocenas⁺ (Fc/Fc^+) redokso sistemą.

Jonizacijos potencialo nustatymas elektronų fotoemisijos ore metodu

Jonizacijos potencialui nustatyti buvo liejimo būdų gauti organinių junginių sluoksniai. Junginių tirpalai gauti ištirpinus junginius tetrahidrofurane. Tyrimas atliktas polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjo dr. D. Volyniuk.

Kompiuteriniai skaičiavimai

Kvantinės chemijos skaičiavimai atlikti naudojant *Gaussian 16* programinį paketą. Pasitelkus tankio funkcionalo teoriją (DFT) buvo apskaičiuota tikėtiniausia junginių geometrija. Singuletų bei tripletų energijos vertės įvertintos naudojant TD-DFT B3LYP/6-31G funkciją.

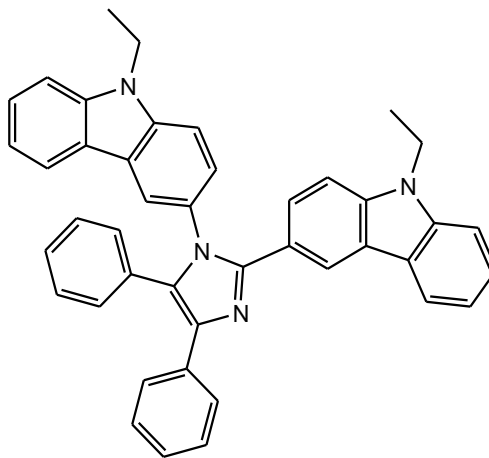
Prietaisų konstravimas

Prietaisai, kurių struktūra: ITO/MoO₃(1nm)/NPB(55nm)/Emisinis sluoksnis (40nm)/TSPO1(5nm)/TPBi(65nm)/LiF(0.5nm)/Al buvo sukonstruoti vakuuminio organinių sluoksnių ir metalinių elektrodų užgarinimo metodu. Sluoksniai lieti ant stiklinio substrato paviršių, padengtų indžio alavo oksido (ITO) danga. Skylių injekcijai palengvinti panaudotas molibdeno trioksidas (MoO₃). Organiniai sluoksniai atsižvelgiant į prietaiso struktūrą nuosekliai nusodinti vakuuminėje kameroje esant 2·10⁻⁶ mbar slėgiui, 1Å/s greičiu. Elektronų injekcijai palengvinti tarp organinių sluoksnių ir katodo įterptas ličio fluorida sluoksnis (LiF). Katodą sudarė kalcis (Ca) padengtas aliuminio (Al) danga. OLED EL spektrai registruoti *Ocean Optic USB2000* spektrometru. Prietaisai sukonstruoti bei tyrimų rezultatai pateikti polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjo dr. D. Volyniuk.

2.3. Eksperimentų aprašymas

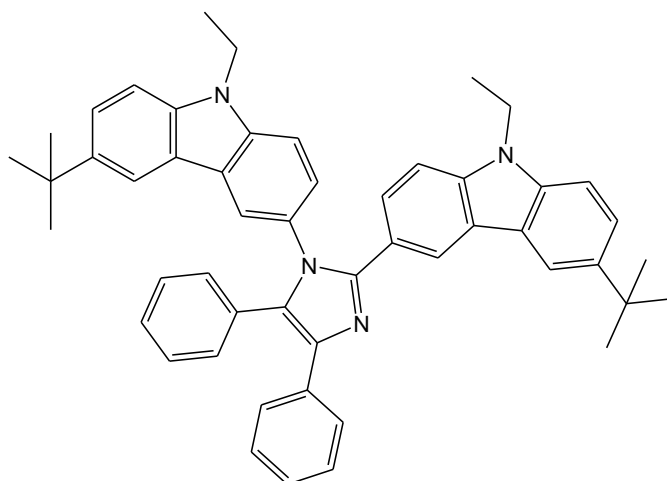
3,3'-(4,5-Difenil-1H-imidazol-1,2-diil)bis(9-etil-9H-karbazolas) (CzIm)

Junginio **CzIm** sintezė atlikta pagal literatūros sąrašė įvardintą metodiką [36].



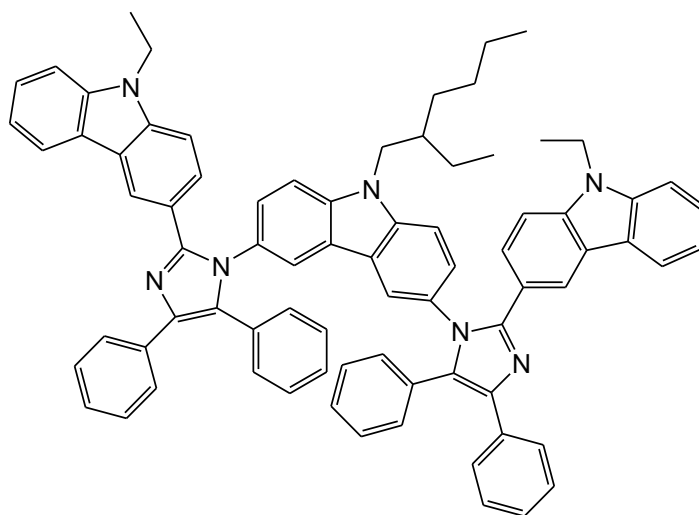
6,6'-(4,5-Difenil-1H-imidazol-1,2-diil)bis(3-(tret-butil)-9-etil-9H-karbazolas) (t-CzIm)

Junginio **t-CzIm** sintezė atlikta pagal literatūros sąrašė įvardintą metodiką [36].



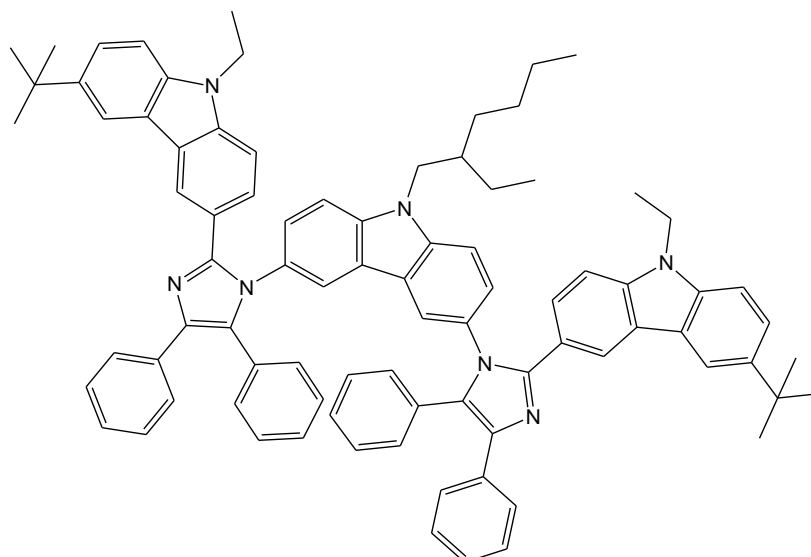
3,3'-(1,1'-(9-(2-Etilheksil)-9H-karbazol-3,6-diil)bis(4,5-difenil-1H-imidazol-2,1-diil))bis(9-etil-9H-karbazolas) (Cz2Im)

Junginio **Cz2Im** sintezē atlikta pagal literatūros sarakšā ņvardintā metodikā [36].



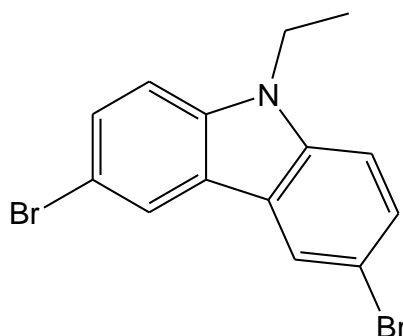
6,6'-(1,1'-(9-(2-Etilheksil)-9H-karbazol-3,6-diil)bis(4,5-difenil-1H-imidazol-2,1-diil))bis(3-(tret-butil)-9-etil-9H-karbazolas) (t-Cz2Im)

Junginio **t-Cz2Im** sintezē atlikta pagal literatūros sarakšā ņvardintā metodikā [36].



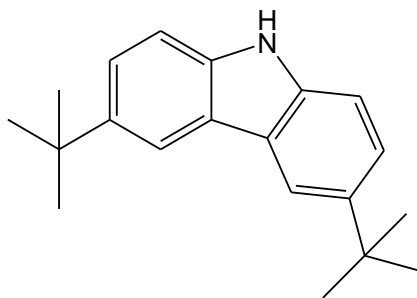
3,6-Dibrom-9-etil-9H-karbazolas (1)

Junginio sintezė atliekama pagal modifikuotą metodiką, nurodytą literatūros sąrašė [37]. 9H-Etilkarbazolas (0,5 g, 2,6 mmol) naudojant magnetinį maišytuvą ištirpinamas 50 ml N,N-Dimetilmetanamide (DMF), 0 °C laipsnių temperatūroje. Reakcijai reikalingo N-bromosukcinimido (NBS) kiekis (1,1 g, 6,1 mmol) padalinamas į tris lygias dalis ir kiekviena jų ištirpinama 10 ml DMF. Sulašinus į reakcijos mišinį trečdalį NBS atliekama plonasluoksne chromatografija reakcijai sekti. Analogiški veiksmai atliekami su likusiomis NBS dalimis. Plonasluoksne chromatografija nustačius reakcijos pabaigą, reakcijos mišinys supilamas į 350 ml vandens stiklinę, nufiltruojamas ir praplaunamas vandeniu. Junginys iškristalizuojamas naudojant propan-2-olį. Gauta produkto išeiga – 0,6 g (66 %).



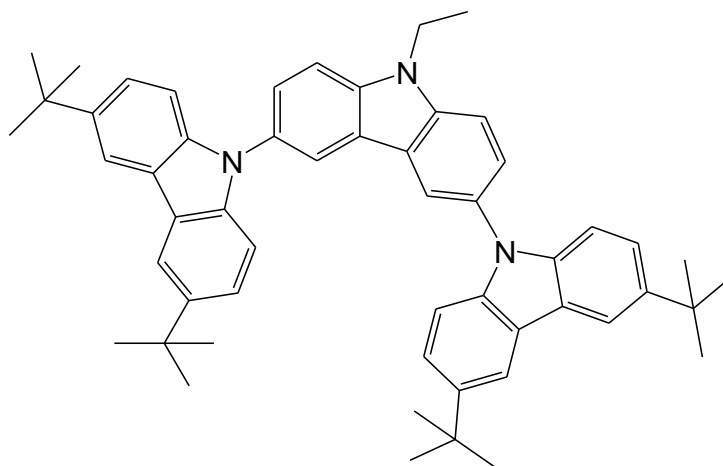
3,6-Di-tret-butil-9-etil-9H-karbazolas (2)

Karbazolas (6 g, 35,9 mmol), ZnCl₂ (14,67 g, 107,7 mmol) ir nitrometanas (70 ml) supilami į Šlenko kolbą argono dujų aplinkoje. Mišinį maišant sulašinamas 2-chloro-2metilpropanas (11,86 ml, 107,7 mmol) ir reakcija paliekama vykkti 5 valandas kambario temperatūroje. Plonasluoksne chromatografija indikavus reakcijos pabaigą, mišinys supilamas į 150 ml vandens stiklinę ir ekstrahuojamas chloroformu. Produktu prisotintas organinis sluoksnius džiovinamas bevandene magnio sulfato druska, nufiltruojamas, nugarinamas naudojant vakuuminę distiliavimo įrangą. Gautas produktas kristalizuojamas naudojant propan-2-olį. Gauta produkto išeiga – 9,1 g (91 %).



3,6-Di-tert-butyl-9-(3-(3,6-di-tert-butyl-9H-karbazolas-9-il)-9-etil-9H-karbazolas-6-il)-9H-karbazolas (TCz)

Junginio sintezė atliekama pagal modifikuotą metodiką, nurodytą literatūros sąrašė [38]. 3,6-Dibrom-9-etil-9H-karbazolas (0,39 g, 1,1 mmol), 3,6-di-tert-butyl-9-etil-9H-karbazolas (0,64 g, 2,23 mmol) ir natrio tret-butoksidą (0,52 g, 5,4 mmol) argono aplinkoje supilami į įkaitintą ir vėliau argonu atvėsintą Šlenko kolbą, įberiamas katalizinis kiekis bis(tri-tert-butilfosfino)paladžio (0) katalizatorius (0,022 g, 0,039 mmol). Mišinys degazuojamas ir Šlenko kolba pripildoma argono dujų. Į reagentų mišinį sulašinamas 10 ml bevandenis toluenas, mišinys vėl degazuojamas ir Šlenko kolba pripildoma argono dujų. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje 48 valandas. Reakcijos pabaiga fiksuojama plonasluoksne chromatografija, reakcijos mišinys filtruojamas ir supilamas į 200 ml vandens stiklinę, ekstrahuojamas naudojant tolueną. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandene magnio sulfato druska bei nufiltruojamas. Tirpiklis pašalinamas naudojant vakuuminę distiliavimo įrangą. Produktas išgryninamas skysčių chromatografijos metodu kaip eliuentą naudojant acetono ir heksano mišinį tūrio santykiu 1:10. Išskirtas produktas perkristalizuojamas acetone. Gauta produkto išeiga – 0,2 g (49 %).



IR, cm^{-1} : 2961, 2913 (alif. C-H), 1616, 1540 (ar. C=C), 1292, 1261 (ar. C-N).

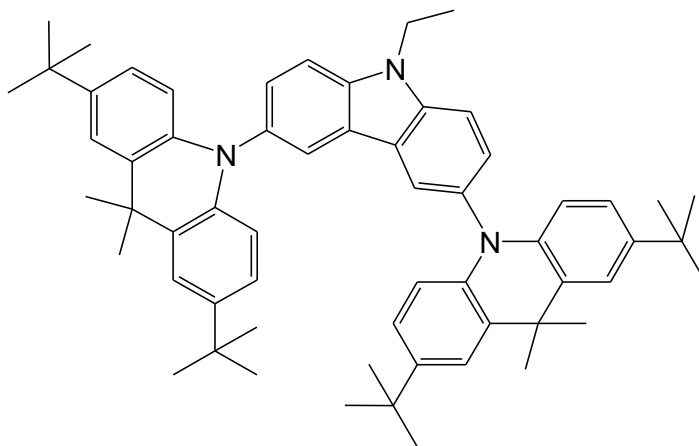
^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1,39 (s, 36H, CH_3), 1,55 – 1,59 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, CH_3), 4,48 (q, $J_1 = 7,9$ Hz, $J_2 = 2,9$ Hz, 2H, CH_2), 7,14 – 7,17 (m, 2H, ar), 7,23 (d, 2H, ar), 7,36 – 7,41 (m, 4H, ar), 7,57 (s, 4H, ar), 8,08 – 8,11 (m, 6H, ar).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3): 14,2; 32,1; 34,3; 34,9; 37,6; 109,1; 19,7; 116,2; 119,6; 123,0; 123,5; 125,7; 126,8; 129,5; 129,9; 136,6; 138,3; 139,4; 140,2; 142,4.

MS (APCI+), $m/z = 751$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

2,7-Di-tret-butil-10-(3-(2,7-di-tret-butil-9,9-dimetilakridin-10(9H)-il)-9-etil-9H-karbazol-6-il)-9,10-dihidroakridinas (CzAc)

3,6-Dibrom-9-etil-9H-karbazolas (0,2 g, 0,55 mmol), 2,7-di-tret-butil-9,10-dihidro-9,9-dimetilakridinas (0,37 g, 1,16 mmol) ir natrio tret-butoksidas (0,08 g, 0,83 mmol) argono aplinkoje supilami į įkaitintą ir vėliau argonu atvėsintą Šlenko kolbą, įberiamas katalizinis kiekis bis(tri-tret-butilfosfino)paladžio (0) katalizatoriaus. Mišinys degazuojamas ir Šlenko kolba pripildoma argono dujų. Į reagentų mišinį sulašinamas 10 ml bevandenis toluenas, mišinys degazuojamas ir Šlenko kolba pripildoma argono dujų. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje 48 valandas. Reakcijos pabaiga fiksuojama naudojant plonasluoksne chromatografiją. Reakcijos mišinys filtruojamas ir supilamas į 200 ml vandens stiklinę, ekstrahuojamas naudojant tolueną. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandene magnio sulfato druska, nufiltruojamas. Tirpiklis pašalinamas naudojant vakuuminę distiliavimo įrangą. Produktas išgryninamas skysčių chromatografijos metodu kaip eliuentą naudojant acetono ir heksano mišinį tūrio santykiu 1:10. Išskirtas produktas perkristalizuojamas acetone. Produkto išeiga – 0,26 g (57 %).



IR, cm^{-1} : 2961 (alif. C-H), 1653, 1616 (ar. C=C), 1334, 1259 (ar. C-N).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 1,21 (s, 36H, CH_3), 1,54 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, CH_3), 1,66 (s, 12H, CH_3), 4,36 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_2), 6,16 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, ar), 6,84 – 6,87 (m, 4H, ar), 7,33 – 7,39 (m, 6H, ar), 7,59 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, ar), 7,90 (s, 2H, ar).

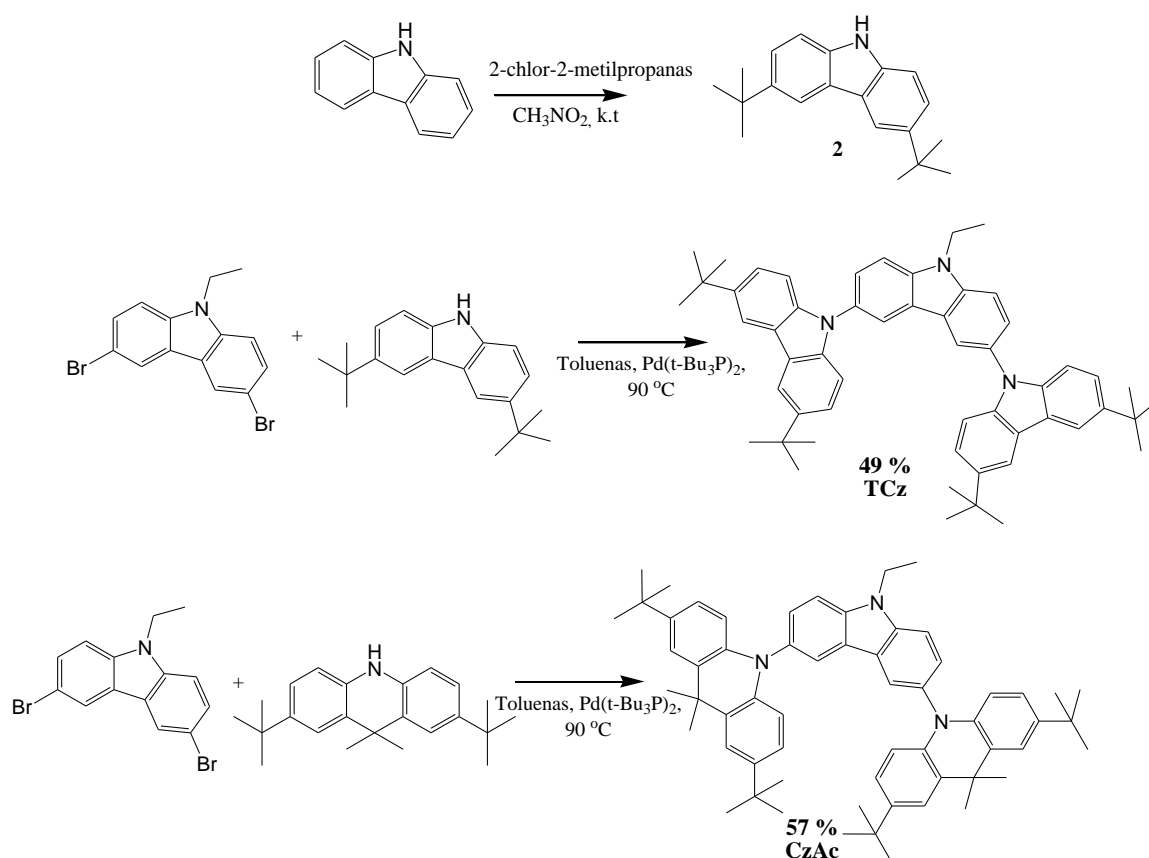
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): 14,1; 31,6; 34,2; 36,4; 38,1; 110,7; 113,4; 125,1; 123,0; 123,5; 124,4; 129,2; 129,3; 133,0; 139,5; 139,7; 142,5.

MS (APCI+), $m/z = 835$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Tri-donoriniai junginiai, pasižymintys uždelstosios fluorescencijos reiškiniu

Šio darbo etapo tikslas buvo susintetinti ir ištirti uždelstosios fluorescencijos reiškiniu pasižymintį emiterį naudojant tik donorinius fragmentus, kuriame intramolekulinė krūvio pernaša (IKP) būtų inicijuota silpnos sanklotos tarp HOMO-LUMO orbitalių. Orbitalių atskyrimą planuota gauti parinkus tinkamus donorinius fragmentus, prijungtus prie centrinio donorinio fragmento C-3 ir C-6 padėčių. Pirmasis tri-donorinis junginys yra atskaitos taškas, kurį keičiant buvo siekta ištirti pokyčio priklausomybę. Kaip donorinį fragmentą buvo pasirinkta naudoti vieną dažniausiai optoelektronikos pramonėje randamą ir santykinai nebrangų junginį – karbazolą. Antrajame junginyje nuspręsta prie centrinio donorinio fragmento C-3 ir C-6 padėčių prijungti tikėtinais stipresnėmis donorinėmis savybėmis pasižymintį fragmentą – akridaną. Kaip donorą naudojant akridaną ar panašią struktūrą turinčius junginius galima pasiekti labai susuktas donoro – akceptoriaus konformacijas jų optimizuotose struktūrose. Kai kurie autoriai teigia, kad naudojant akridaną kaip donorinį fragmentą galima pasiekti, kad dvisienis kampas tarp donoro ir akceptoriaus fragmentų būtų $87^\circ - 90^\circ$ [39,40]. Toks erdvinis išsidėstymas pasiekiamas dėl vandenilio atomų, esančių akridano C-4 ir C-5 padėtyse, stūmos jėgų gretimo fragmento atžvilgiu. Tri-donorinių junginių sintezė buvo atlikta keturiomis stadijomis. Sintezės schema pavaizduota 11 paveiksle.



11 pav. TCz ir CzAc junginių sintezė

Pirmojoje reakcijoje buvo atliktas 9-etil-9H-karbazolo brominimas naudojant N – bromsukcinimidą (NBS). Antrojoje reakcijoje alifatinis tret-butilpakaitas prijungtas prie 9-etil-9H-karbazolo

aromatiųjų žiedų C-3 ir C-6 padėtyse pagal *Friedelio-Krafto* pakeitimo mechanizmą. Paskutiniame etape donorai yra sujungiami *Buchwald-Hartwig* kryžminio jungimosi mechanizmu paladžiu katalizuojamoje reakcijoje.

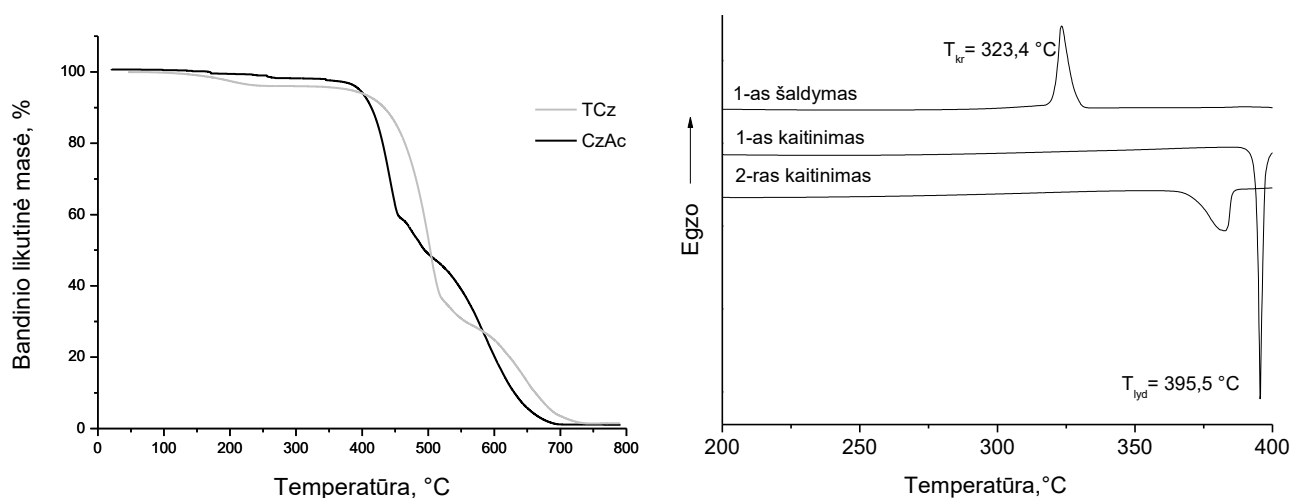
Susintetinti junginiai kambario temperatūroje lengvai tirpsta įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, pavyzdžiui, chloroforme, tetrahidrofurane ar acetone. Galutinių produktų struktūros įrodytos ^1H ir ^{13}C BMR spektroskopijos bei masių spektrometrijos metodu.

3.1.1. Terminės savybės

TCz ir **CzAc** junginių terminės savybės ištirtos *diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos* (DSK) bei *termogravimetrinės analizės* (TGA) metodais. **TCz** ir **CzAc** junginių terminės charakteristikos pateiktos 1 lentelėje. Abiejų junginių TGA ir junginio su akridano fragmentais DSK kreivės pateiktos 12 paveiksle.

1 lentelė. **TCz** ir **CzAc** junginių terminės charakteristikos

Junginys	$T_{\text{lyd}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kr}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{st}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{D-10}}, ^\circ\text{C}$
TCz	256	-	203	433
CzAc	396	323	-	412



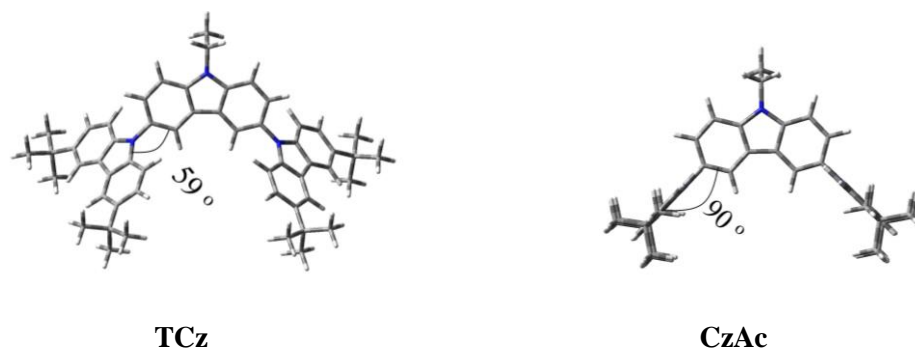
12 pav. Junginių **TCz** ir **CzAc** TGA ir **CzAc** junginio DSK kreivės

Junginiui, kuris sudarytas tik iš karbazolo fragmentų, būdinga amorfinė struktūra. Šio junginio endoterminis lydymosi signalas užfiksuotas esant 256 $^\circ\text{C}$ temperatūrai. Šio junginio lydymosi temperatūra yra mažesnė negu junginio, sudaryto iš karbazolo ir akridano fragmentų ($T_{\text{lyd}} = 396$ $^\circ\text{C}$). Šaldant išlydytą **TCz** bandinį užfiksuota stiklėjimo temperatūra, lygi 203 $^\circ\text{C}$. Junginiui sudarytam iš karbazolo ir akridano fragmentų būdinga kristalinė struktūra. Šaldant šio junginio lydalą pastebėtas egzoterminis kristalizavimosi signalas kai temperatūra yra lygi 323 $^\circ\text{C}$.

Taip pat įvertintos junginių 10 proc. bandinio masės nuostolio temperatūros ($T_{\text{D-10}}$). Junginys **TCz** pasižymi šiek tiek aukštesne $T_{\text{D-10}}$ temperatūra (433 $^\circ\text{C}$) nei junginys **CzAc** (412 $^\circ\text{C}$). Abiejų medžiagų skilimo produktai yra lakūs. Pagal gautus tyrimo rezultatus galima teigti, jog **TCz** ir **CzAc** junginiai yra tinkami sluoksnių formavimui vakuuminio užgarinimo metodu.

3.1.2. Kompiuteriniai skaičiavimai

Atliekant skaičiavimus didelis dėmesys buvo skiriamas junginių geometrinės struktūros dvisienių kampų nustatymui molekulės optimizuotoje ir sužadintoje būsenose. Uždelstą fluorescenciją pasižyminčių junginių gebėjimas išlaikyti geometrinę struktūrą sužadintose būsenose yra labai svarbus parametras, parodantis ar junginys pasižymės aukštu kvantiniu našumu dėl vykstančios intramolekulinės krūvio pernašos. **TCz** ir **CzAc** junginių teorinės geometrinės struktūros pavaizduotos 13 paveiksle.

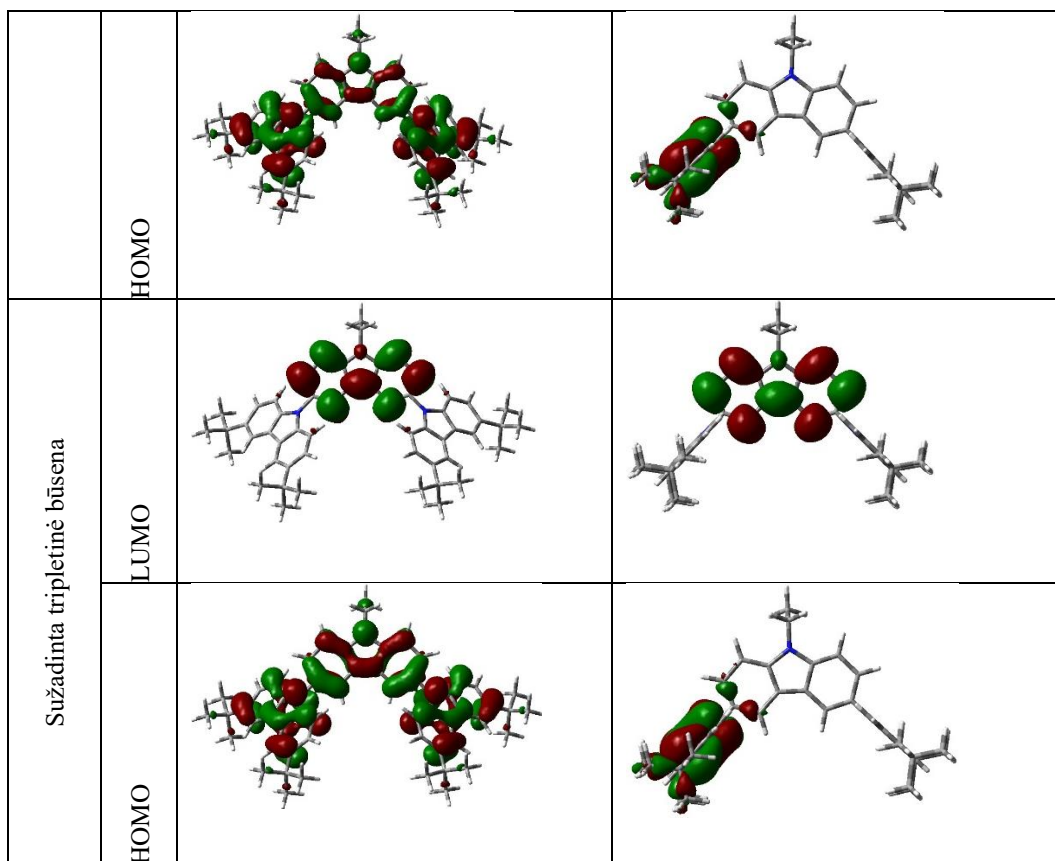


13 pav. TCz ir CzAc junginių teorinės geometrinės struktūros

Įvertinus geometrinius kampus junginių sužadintose būsenose pastebėta, kad sužadinus molekulę **CzAc** junginio teorinis dvisienis kampas keitėsi tik per 1° , o **TCz** junginyje kampo pokytis lygus 14° . Taip pat buvo vizualizuojamas HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas sužadintose būsenose bei vertinama sanklota tarp jų. Maža sanklota tarp HOMO ir LUMO orbitalių sąlygoja nedidelę ΔE_{ST} vertę, o maža ΔE_{ST} vertė lemia atgalinę interkombinacinę konversiją iš T_1 į S_1 , taip pat aukštą kvantinį našumą. **TCz** junginio dvisienis kampas optimizuotoje struktūroje yra mažiausias – 59° . Dėl to, kad molekulės struktūra išlieka gana plokščia ir sužadintose tripletinėse ir singuletinėse būsenose, HOMO ir LUMO orbitalės yra persidengusios, o tai lemia didesnę teoriniais skaičiavimais nustatytą ΔE_{ST} vertę ($0,61 \text{ eV}$). **CzAc** junginio fragmentai vienas kito atžvilgiu pasisuko statmeniu dvisieniu kampu. Šį kampą lėmė akridano molekulės fragmente C-4 ir C-5 padėtyse esantys vandenilio atomai. Dėl tokios konformacijos HOMO ir LUMO orbitalės gerai atsiskyrė sužadintose būsenose. Teoriniais skaičiavimais nustatyta ΔE_{ST} vertė – $0,02 \text{ eV}$.

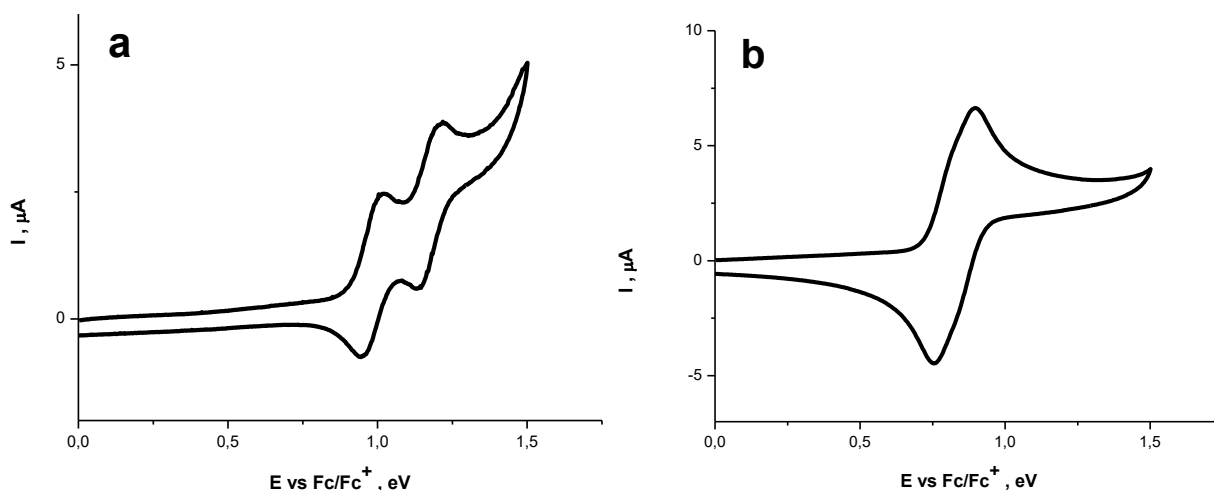
2 lentelė: **TCz** ir **CzAc** junginių molekulinės HOMO ir LUMO orbitalės sužadintose būsenose (B3LYP/ 6-31g(d,p))

		TCz	CzAc
Sužadinta singuletinė būsena	LUMO		



3.1.3. Elektrocheminės savybės

Siekiant ištirti susintetintų junginių elektrocheminėms savybėms buvo atlikti ciklinės voltamperometrijos (CV) tyrimai. Eksperimentai vykdyti kaip elektrolitą naudojant tetrabutilamonio heksafluorfosfiną (0,1 M). Tyrimas buvo atliktas inertinėje argono aplinkoje, kambario temperatūroje, matavimai kalibruoti naudojant feroceno standartinį tirpalą. Junginių voltamperogramos pavaizduotos 13 paveiksle.

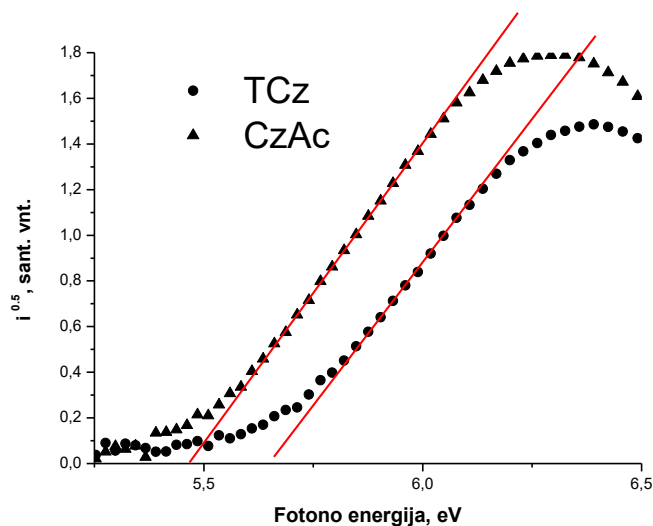


13 pav. TCz (a) ir CzAc (b) junginių voltamperogramos

Pagal junginių oksidacijos potencialų ir standarto feroceno potencialo vertes apskaičiuotos junginių jonizacijos potencialų vertės (IP_{CV}). CzAc jonizacijos potencialas yra mažesnis (5,09 eV) nei TCz (5,34 eV). Šie rezultatai leidžia daryti išvadą, kad CzAc junginio akridano fragmentai, prijungti prie

centrinio donorinio fragmento C-3 ir C-6 padėties, pasižymi stipresnėmis donorinėmis savybėmis, nei tose padėtyse prijungti karbazolo fragmentai.

Tirpalų liejimo būdu gautų junginių **TCz** ir **CzAc** sluoksnių elektronų fotoemisijos ore metodu rezultatai pateikti 14 paveiksle.



14 pav. Junginių **TCz** ir **CzAc** elektronų fotoemisijos ore spektrai

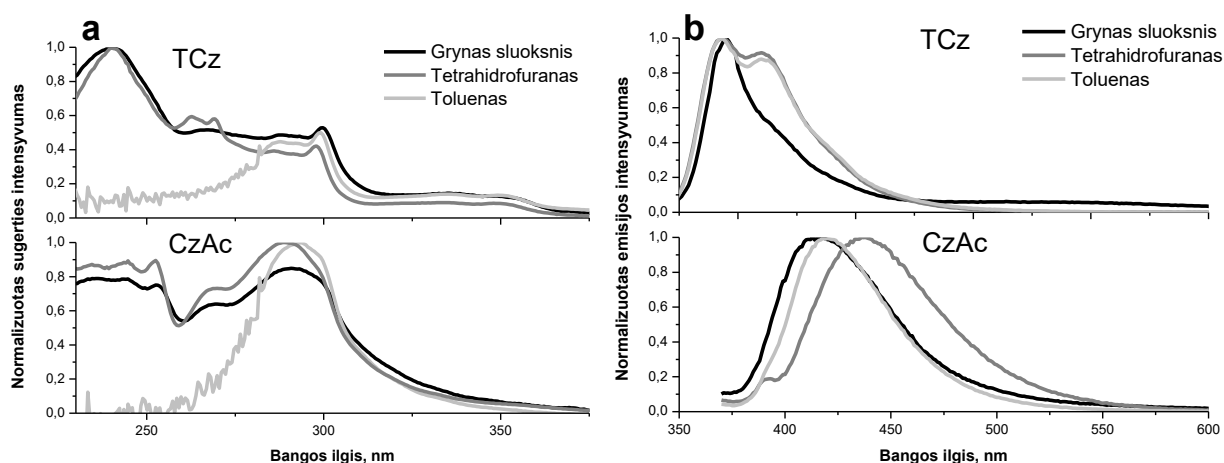
Nustatytos jonizacijos potencialo vertės (IP_{EP}) **TCz** ir **CzAc** junginiams atitinkamai 5,66 ir 5,45 eV. Šie rezultatai koreliuoja su rezultatais, gautais ciklinės voltamperometrijos metodu, tačiau jonizacijos potencialo vertės nustatytos elektronų fotoemisijos ore metodu yra nedaug didesnės. Šį skirtumą galėjo lemti skirtingos junginių agregatinės būsenos.

3 lentelė. Jonizacijos potencialų vertės nustatytos ciklinės voltamperometrijos ir elektronų fotoemisijos ore metodais

Junginys	IP_{CV}	IP_{EP}
TCz	5,34	5,45
CzAc	5,09	5,66

3.1.4. Fotofizikinės savybės

15 paveiksle pavaizduoti **TCz** ir **CzAc** junginių skirtingo poliškumo tirpalų ir sluoksnių UV absorbcijos ir emisijos spektrai.



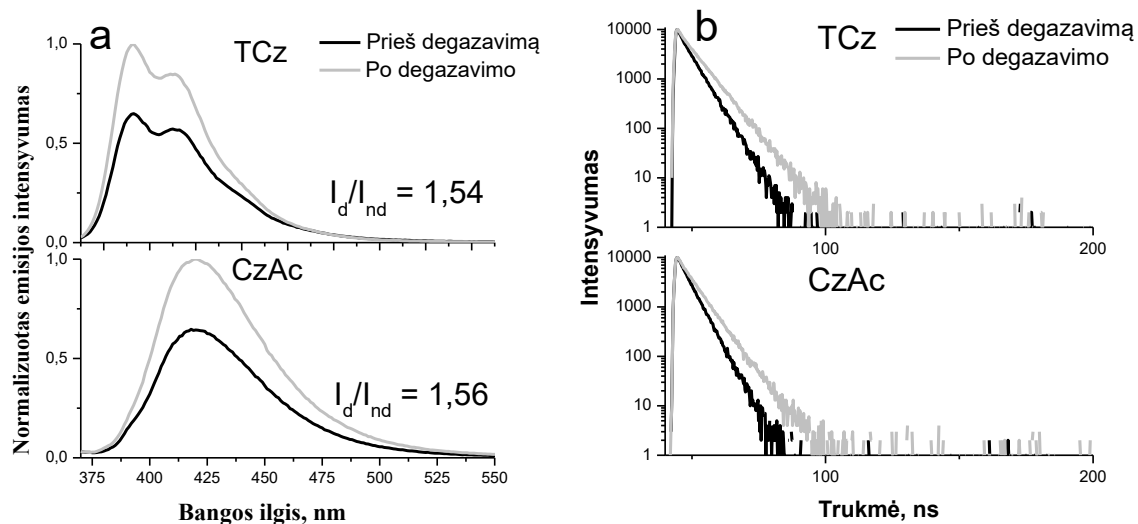
15 pav. TCz ir CzAc junginių sugerties (a) ir emisijos (b) spektrai, išmatuoti sluoksnyje ir skirtingo poliarškumo organiniuose tirpikliuose

Junginių **TCz** ir **CzAc** tirpalų ir sluoksnių UV sugerties spektruose esančios juostų smailės išsidėstė vienodai. Smailės, išsidėsčiusios spektro 270 – 300 nm intervale, gali būti charakterizuojamos kaip karbazolo ir akridano fragmentų π - π^* būsenų šuoliai. **TCz** tirpalų ir sluoksnių UV spektre mažiausios energijos absorbcijos juostą (300 – 350 nm) galima priskirti intramolekulinei krūvio pernašai [41].

Atlikti junginių emisijos spektrų matavimai tiriant skirtingo poliškumo tirpalus bei šių junginių sluoksnius. Matavimams atlikti buvo naudojami tolueno ir tetrahidrofurano tirpikliai, kurių dipolio momentai lygus atitinkamai 0,36 D ir 1,75 D. Abiejų junginių sluoksnių ir tirpalų emisija pasireiškė mėlynoje spektro dalyje. Visos **TCz** junginio fluorescencijos spektro juostų smailės išsidėstė apie 392 nm srityje. Smailės poslinkis raudonosios spektro dalies link naudojant didesnio poliškumo tirpiklį nepastebėtas. Tiriant **CzAc** sluoksniu bei skirtingo poliškumo tirpalų fluorescencijos spektrus pastebėtas nedidelis emisijos smailių poslinkis raudonosios spektro dalies link naudojant poliškesnį tirpiklį (tetrahidrofuraną). Yra žinoma, kad donorinio-akceptorinio tipo medžiagų fluorescencijos spektrai paprastai pasislenka raudonosios spektro dalies link poliniuose tirpikliuose, lyginant su mažo poliškumo tirpikliais. Maža sanklota tarp donorinių ir akceptorinių molekulių fragmentų orbitalių sudaro geras sąlygas vykti intramolekulinei krūvio pernašai (IKP) molekulėje. Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad **TCz** junginys nėra donorinio-akceptorinio tipo molekulė, o dėl tikėtina didelės orbitalių sanklotos, elektronai išspinduliuojami visoje molekulėje. Tuo tarpu **CzAc** molekulėje matomas 18 nm poslinkis raudonosios spektro dalies link (420 – 438 nm) demonstruoja egzistuojančią intramolekulinę krūvio pernašą molekulėje, lyginant su **TCz** junginiu. Šie rezultatai atitinka teorinių skaičiavimų metu pateiktas prielaidas.

Teoriniais skaičiavimais gavus sąlyginai nedideles junginių **TCz** ir **CzAc** ΔE_{ST} , buvo nuspręsta ištirti, ar junginiai pasižymi uždelstosios fluorescencijos reiškiniu.

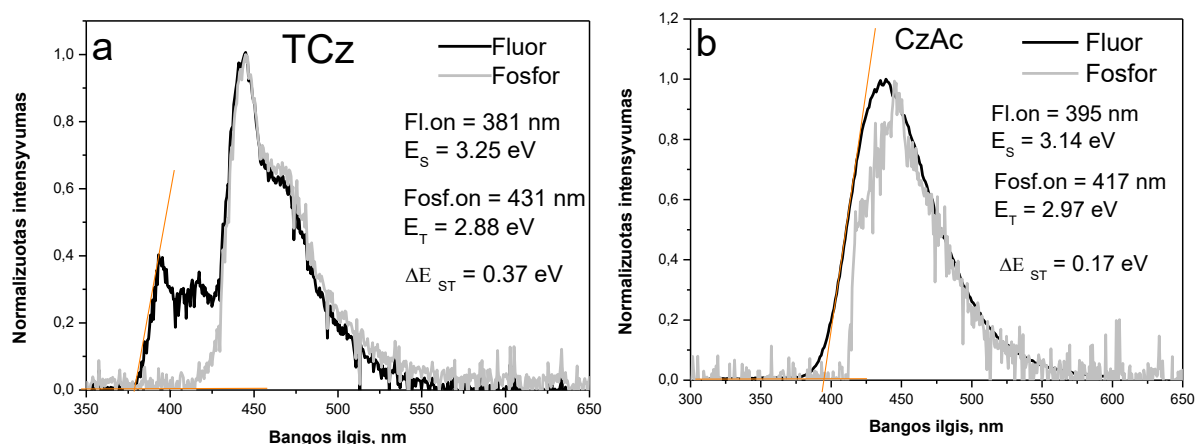
Yra žinoma, jog dėl santykinai ilgos gyvavimo trukmės tripletai gali būti gesinami aplinkoje esančiu deguonimi dar prieš pasireiškiant uždelstajai fluorescencijai. Siekiant išsiaiškinti ar fluorescencijoje dalyvauja tripletiniai eksistoni buvo ištirti deguonimi bei azoto dujų prisotinti junginių praskiesti tirpalai. Šių tirpalų fluorescencijos spektrai bei fluorescencijos gyvavimo trukmės buvo užrašytos prieš jų degazavimą ir po, rezultatai pateikti 16 paveiksle.



16 pav. Junginių fluorescencijos spektrai (a) bei fluorescencijos gyvavimo trukmė (b) praskiestuose tirpaluose prieš degazavimą ir po degazavimo

Kadangi degazavus tirpalus emisijos spektro smailės forma nepakito, galima daryti prielaidą, kad junginiai emituoja iš tos pačios sužadintos būsenos. Tačiau yra pastebimas emisijos intensyvėjimas degazavus. Degazuotų ir nedegazuotų tirpalų emisijos intensyvumo santykis (I_d/I_{nd}) junginiams **TCz** ir **CzAc** yra atitinkamai 1,54 ir 1,56. Išmatavus medžiagų degazuotų tirpalų fluorescencijos gyvavimo trukmę matomas nedidelis fluorescencijos gesimo trukmės pailgėjimas.

Taip pat buvo ištirtos **TCz** ir **CzAc** junginių tetrahydrofurano praskiestame tirpale (10^{-4} M) fluorescencijos bei fosforescencijos emisijos 77K temperatūroje. Junginių fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai pavaizduoti 17 paveiksle.



17 pav. **TCz** (a) ir **CzAc** (b) fluorescencinė ir fosforescencinė emisija

Iš šių spektrų nustatytos junginių singuletinės ir tripletinės energijų vertės bei apskaičiuotas energetinis skirtumas tarp jų (ΔE_{ST}). Rezultatai pateikti 4 lentelėje.

4 lentelė. TCz ir CzAc junginių energetinių būsenų reikšmės

Junginys	E_S (eV)	E_T (eV)	ΔE_{ST} (eV)	$\Delta E_{ST} (teor)$ (eV)
TCz	3,25	2,88	0,37	0,61
CzAc	3,14	2,99	0,17	0,02

Tyrimų metu gauti rezultatai koreliuoja su teorinėmis prielaidomis: karbazolo – akridano junginio singuletinės ir tripletinės energijos lygmenų skirtumas yra mažesnis už junginio, sudaryto tik iš karbazolo fragmentų. Moksliniai tyrimai rodo, kad junginiai, kuriuose skirtumas tarp singuletinių ir tripletinių lygmenų yra nedidelis ($\Delta E_{ST} < 0,2$ eV), gali pasižymėti uždelstosios fluorescencijos reiškiniu [42]. Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, jog tri-donorinis karbazolo – akridano junginys pasižymi uždelstosios fluorescencijos reiškiniu.

Siekiant ištirti junginių emisijos efektyvumą buvo tiriami gryną medžiagų ir kietųjų mišinių su mCP matrica (90%) sluoksnių kvantinės išeigos. Matrica sistemoje sudarė mCP junginys dėl gero energetinių lygmenų suderinamumo su tiriamaisiais junginiais. Rezultatai pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. TCz ir CzAc emiterių kvantinė išeiga, išmatuota junginių grynuose sluoksniuose bei įterpus emiterį į mCP matricą

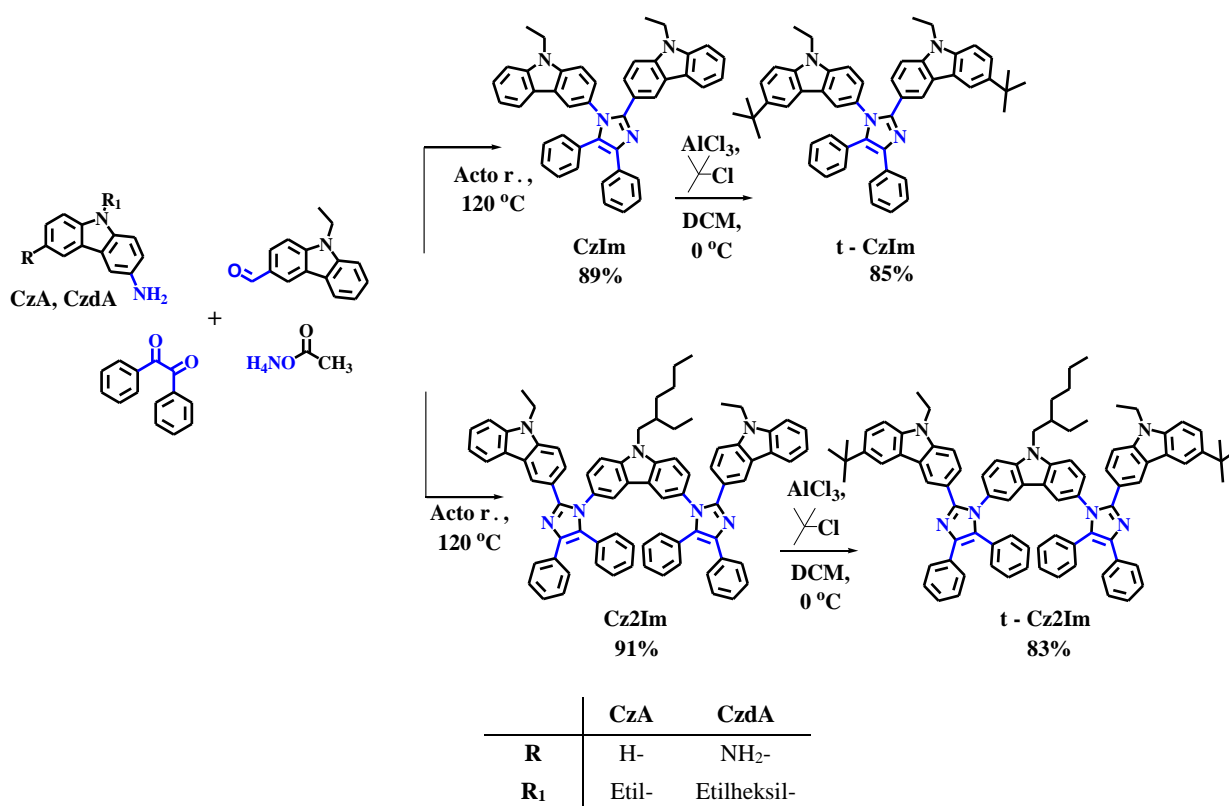
		TCz	CzAc
Fluorescencijos kvantinė išeiga, %	Grynas sluoksnis	6,06	5,32
	90 % mCP	11,32	12,04

Sužadintų tripletinių eksitonų gyvavimo trukmė junginiuose, pasižyminčiuose uždelstą fluorescencija, yra santykinai ilga. Tokios molekulės gali patirti tripletinių eksistonų gesinimo procesą dar prieš vykstant atgalinei interkombinacinei konversijai iš tripletinės į singuletinę būseną. Nustačius emiterių kietų sluoksnių fluorescencijos kvantines išeigas pastebėta, kad fluorescencijos efektyvumas yra didesnis matricos – emiterio sistemoje. Šį reiškinį galima paaiškinti tuo, kad gryname emiterio sluoksnyje fluorescencija yra gesinama dėl didesnės molekulių koncentracijos, kuri sąlygoja nespindulinį fluorescencijos gesinimą. Didinant koncentraciją mažėja atstumas tarp molekulių donorinių-akceptorinių fragmentų. Sumažėjus atstumui, šie fragmentai įgalina sužadinimo energijos perdavimą nuo vieno fragmento kitam. Toks energijos perėjimas iš molekulės į molekulę kartojasi kol energija yra prarandama.

Uždelstą fluorescencija pasižyminčių junginių naudojimas organinių šviesą emituojančių prietaisų emisiniame sluoksnyje leidžia pasiekti didesnes prietaisų išorinio kvantinio efektyvumo vertes dėl tamsių tripletinių eksistonų utilizavimo fluorescencinėje emisijoje. Ne įprastų donoro-akceptoriaus tipo molekulių, o tri-donorinių junginių kūrimas yra labai perspektyvus. Sėkmingas tik donorinius fragmentus turinčių junginių modeliavimas atveria galimybes kurti naujas organinių junginių struktūras bei atlikti tolimesnius tyrimus.

3.2. Karbazolo – imidazolo junginiai

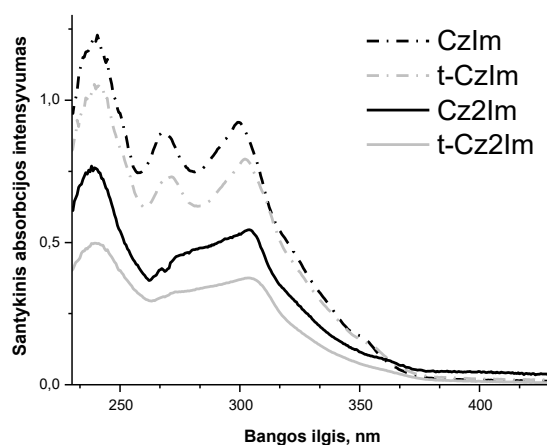
Tarp plačiatarpių puslaidininkių medžiagų karbazolas yra daugiausia naudojamas kaip skyles pernešantis fragmentas dėl aukštos tripletinės energijos, suvaržytos molekulinės struktūros bei gebėjimo lengvai dalyvauti pakeitimo reakcijose su įvairiomis elektronus pernešančiomis grupėmis kaip imidazolas. Karbazolo pagrindu sudaryti junginiai su benzimidazolo ar fenantro[9,10-d]imidazolo fragmentais demonstruoja tinkamas tripletinės energijos vertes, geras bipolines krūvio pernašos savybes ir santykinai aukštas fotoluminescencijos kvantines išeigas. Nesudėtinga ir efektyvi emituojančių junginių sintezė yra pageidautina savybė konstruojant optoelektronikos prietaisus, kadangi tai padeda sumažinti gamybos kaštus. Šiame darbe pateikiami karbazolo – imidazolo dariniai gauti kondensacijos reakcijos metodu. Junginių sintezės schema pateikta 18 paveiksle. Susintetinti junginiai tarpusavyje skiriasi karbazolo ir imidazolo fragmentų kiekiu bei alifatiniais pakaitais. Šioje darbo dalyje siekta ištirti karbazolo – imidazolo darinių serijos fotofizikines savybes bei įvertinti junginių panaudojimo organiniuose šviesos dioduose galimybes.



18 pav. Karbazolo – imidazolo junginių sintezės schema

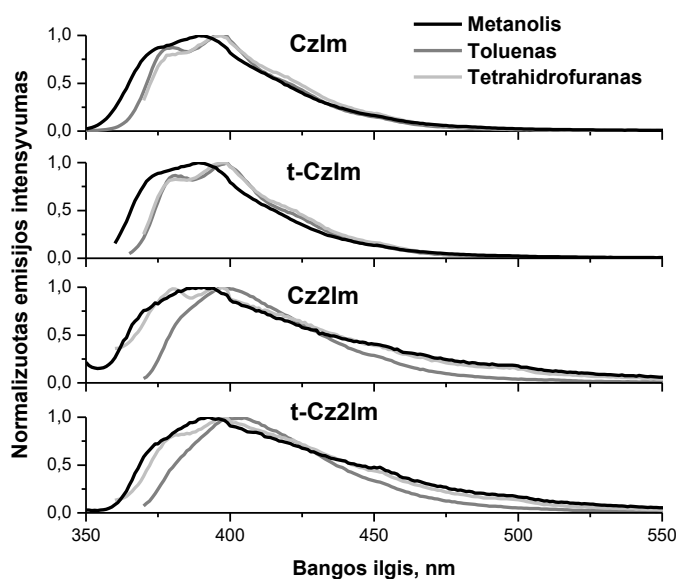
3.2.1 Fotofizikinės savybės

Visi karbazolo – imidazolo darinių praskiesti THF (10^{-4} M) tirpalai sugeria UV spinduliuotę iki 350 nm. Junginių UV spektrai pavaizduoti 19 paveiksle. Junginiai **Cz2Im** ir **t-Cz2Im**, kurių struktūrą sudaro du imidazolo žiedai, lyginant su **CzIm** ir **t-CzIm** junginiais, kurių struktūrą sudaro vienas imidazolo žiedas, turi platesnę absorbcijos smailę 270 – 300 nm UV spektro regione. Tai paaiškinama tuo, jog nerišantys n elektronai, esantys imidazolo žieduose, nedaug išplečia konjugaciją ir padidina mažesnės energijos $n-\pi^*$ šuolių kiekį.



19 pav. Karbazolo – imidazolo junginių praskiestų tirpalų (10^{-4} M) absorbcijos UV spektrai

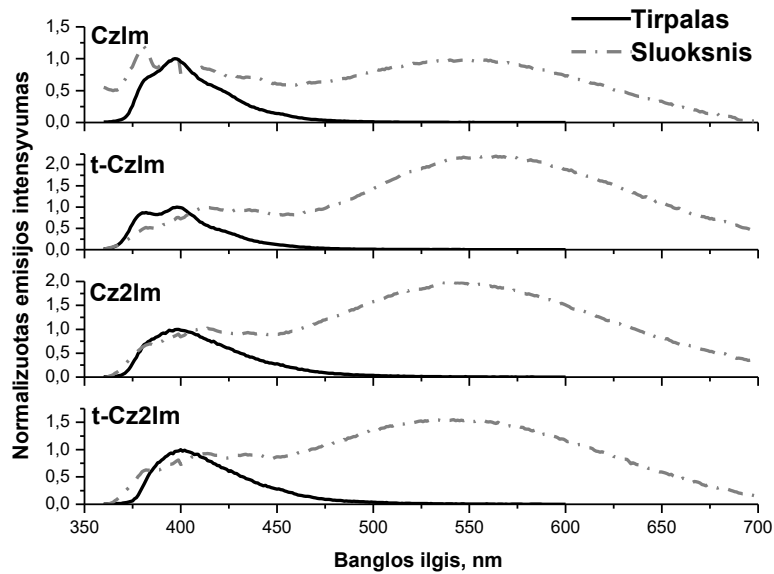
Atlikti junginių **CzIm**, **t-CzIm**, **Cz2Im** ir **t-Cz2Im** fluorescencijos spektrų matavimai skirtingo poliškumo organiniuose tirpikliuose: toluene, tetrahidrofurane ir metanolyje. Rezultatai pateikti 20 paveiksle. Visi karbazolo – imidazolo junginių praskiesti THF tirpalai (10^{-4} M) emituoja apie 398 – 399 nm ilgio bangų intervale mėlynoje spektro dalyje. Pastebima nedidelė imidazolo žiedų kiekio įtaka spektro emisijai: junginių, kurių struktūroje yra du imidazolo žiedai, smailės yra platesnės už junginių, kurių struktūroje yra vienas imidazolo žiedas.



20 pav. Karbazolo – imidazolo junginių praskiestų tirpalų (10^{-4} M) fluorescencijos spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose

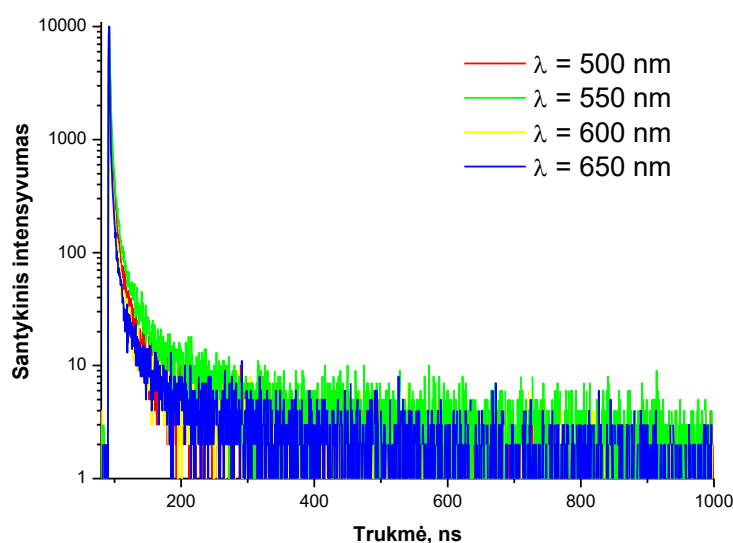
Visų junginių tolueno, THF ir MeOH tirpalų fluorescencijos spektrų smailių maksimumai yra 389 – 399 nm bangos ilgių intervale ir nedemonstruoja priklausomybės nuo tirpiklio poliškumo. Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad **CzIm**, **t-CzIm**, **Cz2Im** ir **t-Cz2Im** junginiai nėra donorinio-akceptorinio tipo molekulės bei nepasižymi intramolekuline krūvio pernaša.

Prieš konstruojant OLED prietaisus siekta įsitikinti ar karbazolo – imidazolo junginiai gebės sudaryti vientisą amorfinį sluoksnį, taip pat ar emisijai neigiamos įtakos neturės molekulių sugretinimas. Karbazolo – imidazolo junginių tirpalų ir sluoksnių emisijos spektrai pateikti 21 paveiksle.



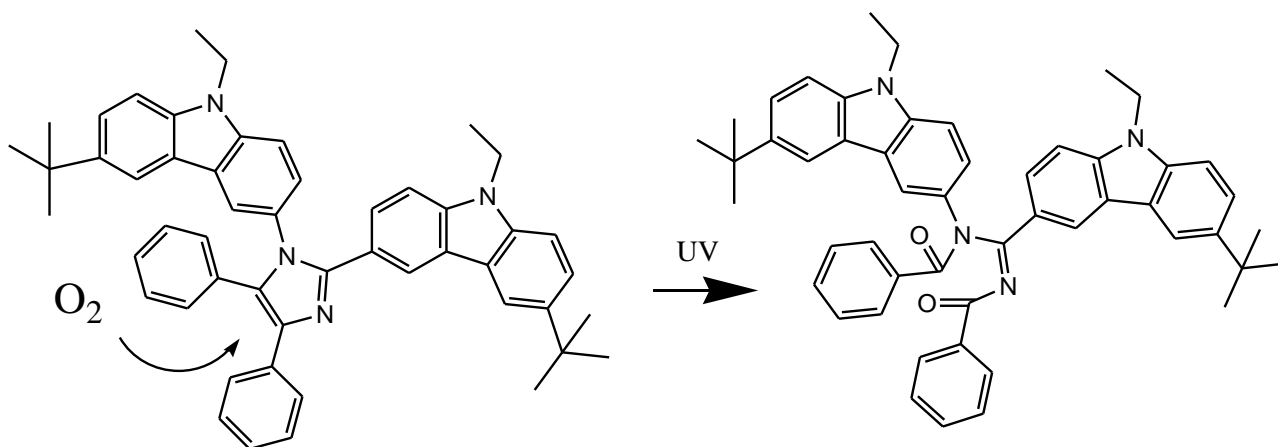
21 pav. Karbazolo – imidazolo junginių praskiestų tirpalų ir sluoksnių emisijos spektrai

Karbazolo – imidazolo junginių praskiestų THF tirpalų (10^{-4} M) bei sluoksnių spektro emisijos matavimai pademonstravo skirtingus rezultatus: atlikus matavimus sluoksnyje pastebėtos dvi emisijos smailės. Paprastai sužadinus molekulę elektronai atlieka šuolį iš HOMO lygmens į tos pačios molekulės LUMO lygmenį. Tokiu būdu sugeneruotų krūvininkų (LE) relaksacija į pagrindinę būseną pasireiškia didesnės energijos spektro dalyje [43]. Šiuo atveju mėlynoje spektro dalyje esančios smailės galėtų būti priskirtos **CzIm**, **t-CzIm**, **Cz2Im** ir **t-Cz2Im** junginių fluorescencijai. Tokia pati emisija atpažįstama ir atlikus matavimus praskiestuose tirpaluose. Tačiau yra kitoks įmanomas žadinimo mechanizmas, kai elektronai atlieka šuolį iš vienos molekulės HOMO lygmens į kitos molekulės LUMO lygmenį dėl nedidelių atstumų tarp molekulių. Tuomet susidaro sužadintos ir pagrindinės būsenos molekulių dimeras. Tokiu būdu sugeneruotų krūvininkų (CTE) emisijos kreivės pasireiškia mažesnės energijos bangų ilgio spektro dalyje, joms būdingas platus profilis. Praskiestuose tirpaluose susidaryti dimerams nėra galimybės dėl didelių atstumų tarp molekulių. Nagrinėjant antrosios fluorescencijos spektro smailės prigimtį buvo atlikti tyrimai dimero (eksimerio) susidarymo galimybės įvertinimui. Matuojant eksimerio spinduliavimo regione skirtingų bangų ilgių emisijos gyvavimo trukmės matyti tendencija: ilgesnių bangų emisijos gyvavimo trukmė ilgesnė [44]. Atlikus **CzIm** junginio 500, 550, 600, 650 nm bangų ilgio fluorescencijos gyvavimo trukmių matavimus bei išanalizavus gautus rezultatus tokia tendencija pastebėta nebuvo, tai paneigė hipotezę, jog emisijos smailės ilgesnių bangų spektro pusėje yra eksimerinės prigimties. Matavimo rezultatai pateikti 22 paveiksle.



22 pav. Junginio **t-CzIm** skirtingų bangos ilgių fluorescencijos gyvavimo trukmės

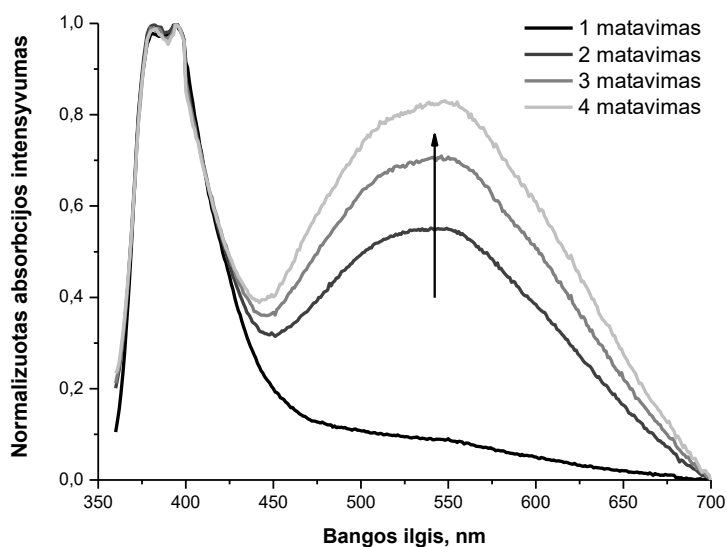
Atliekant matavimus bei veikiant bandinius UV spinduliuote pastebėtas bandinių spalvos pokytis švitinamoje vietoje. Tai leido daryti prielaidą, jog bandinio molekulinėje struktūroje spinduliavimo metu vyksta cheminiai pokyčiai. Yra žinoma, jog veikiant imidazolo žiedą UV spinduliuote deguonimi prisotintoje aplinkoje, šis gali būti išardytas fotooksidacijos reakcijos metu [45]. Panašios struktūros emiterio bei jo oksidacijos produkto fotofizikinių tyrimų rezultatai dar neseniai aprašyti Kinijos technikos universiteto mokslininkų grupės [46]. Bandinio spalvos pokytis po spinduliavimo bei paminėta mokslinė publikacija suteikė svarų pagrindą manyti, jog būtent fotooksidacijos procesai vyksta molekulėse fotožadinimo metu. Remiantis imidazolo žiedo oksidacijos mechanizmu sudaryta reakcijos lygtis, pavaizduota 23 paveiksle.



23 pav. Junginio **t-CzIm** fotooksidacijos reakcijos lygtis

Siekiant patvirtinti fotooksidacijos vyksmą žadinimo metu, atlikti keturi nuoseklūs vieno junginio sluoksnio emisijos matavimai spinduliuojant bandinį į tą pačią vietą. Siekiant išvengti emiterio molekulių tarpusavio sąveikos bei eksimerizacijos, bandiniai buvo ruošti emiterį legiravus į optinio polimero, prekinio pavadinimu ZEONEX, matricą. Emiterio koncentracija bandinyje lygi 1 %.

Tokiame bandinyje mažesnės energijos bangų ilgių spektro pusėje pasireiškusi smailė patvirtintų, jog emisija nėra susidarancio eksimero prigimties. Matavimų rezultatai pateikti 24 paveiksle.

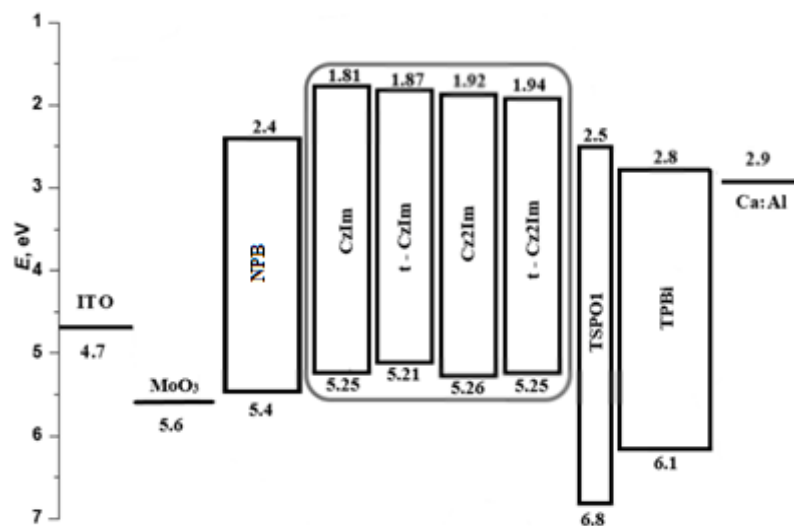


24 pav. Junginio **Cz2Im** sluoksnio nuoseklių emisijos matavimų rezultatai

Atlikus pirmąjį **Cz2Im** matavimą emisijos smailė geltonoje spektro dalyje nebuvo pastebėta. Atlikus kitus matavimus matyti mažesnės energijos emisijos smailės intensyvumo didėjimas su kiekvienu spinduliavimu. Šie rezultatai patvirtino aiškią emisijos priklausomybę nuo bandinių veikiančios UV spinduliuotės kiekio. Žinoma, norint patvirtinti fotooksidacijos produkto struktūrą ir charakteristikas reikėtų išsamesnių tyrimų.

3.2.2. Organiniai šviesą emituojantys diodai

Siekiant ištirti emiterių **CzIm**, **t-CzIm**, **Cz2Im** ir **t-Cz2Im** efektyvumus organiniuose šviesą emituojančiuose dioduose buvo sukonstruoti prietaisai. OLED prietaisai konstruoti inertinėje azoto aplinkoje tam, kad būtų išvengta neigiamo deguonies poveikio. Prietaisų **1**, **2**, **3** ir **4** energijos lygių diagrama pavaizduota 25 paveiksle.

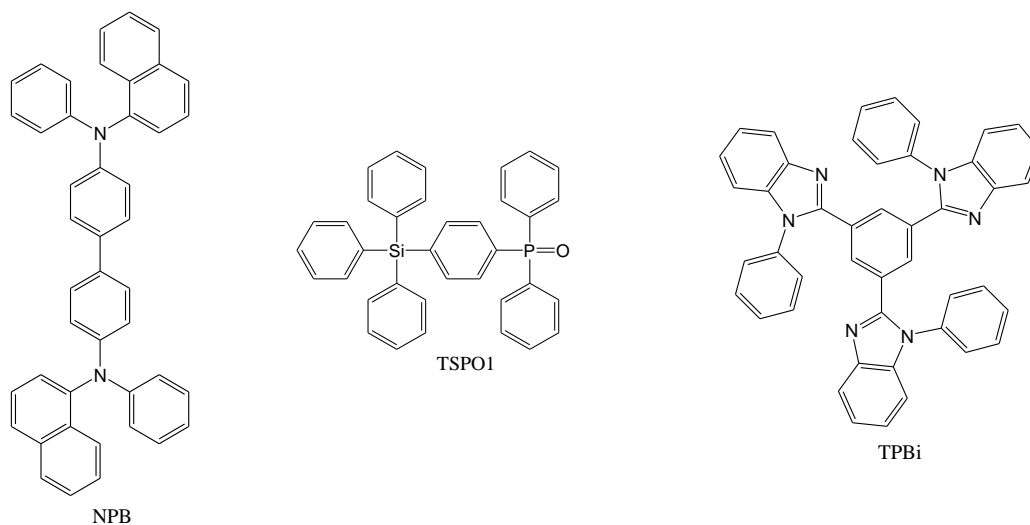


25 pav. OLED prietaisų energijos lygių diagrama

Prietaiso struktūrą sudarė indžio-alavo oksido (ITO) anodas, skylių injekcijai palengvinti panaudotas molibdeno trioksidas (MoO₃). Skylių ir elektronų pernašos sluoksnius sudarė atitinkamai NPB ir TPBi junginiai. Dėl gerų elektronų pernašos savybių bei dėl aukšto HOMO energetinio lygmens kaip skyles blokuojantis sluoksnis buvo pasirinktas TSPO1 junginys. Elektronų injekcijai palengvinti panaudotas ličio fluoridas, o katodui konstruoti - aliuminis. Elektroliuminescencinio prietaiso struktūrą sudarančių sluoksnių storis:

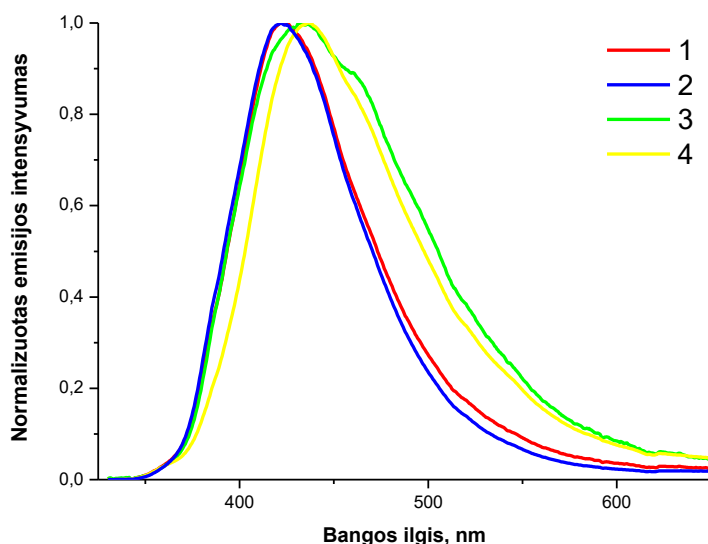
ITO/MoO₃(1nm)/NPB(55nm)/Emisinis sluoksnis (40nm)/TSPO1(5nm)/TPBi(65nm)/LiF(0.5nm)/Al

Prietaiso konstravimui panaudotų junginių molekulinės struktūros pavaizduotos 26 paveiksle.



26 pav. Prietaiso struktūroje naudotų NPB, TSPO1 ir TPBi junginių molekulių struktūros

Prietaisų **1**, **2**, **3** ir **4** elektroluminescencijos (EL) spektrai pavaizduoti 27 paveiksle. Visi prietaisai charakterizuojami mėlynos šviesos emisija. Prietaisų **1**, **2**, **3** ir **4** emituojamų bangų ilgių intervalai atitinkamai 420, 418, 431 ir 437 nm. Visų prietaisų elektroluminescencijos spektro smailės forma ir padėtimi labai panašios į junginių tirpalų fluorescencijos emisijos spektro smailės. Prietaisų **3** ir **4** emisijos smailės platesnės bei nedaug pasislinkusios raudonosios spektro dalies link lyginant su prietaisais **1** ir **2**. Taip pat pastebėta, jog eksplotuojant prietaisą įvairiomis elektros įtampomis bei taip perduodant žadinimo energiją, antroji emisijos smailė ilgesnių bangų spektro pusėje nesusidarė.



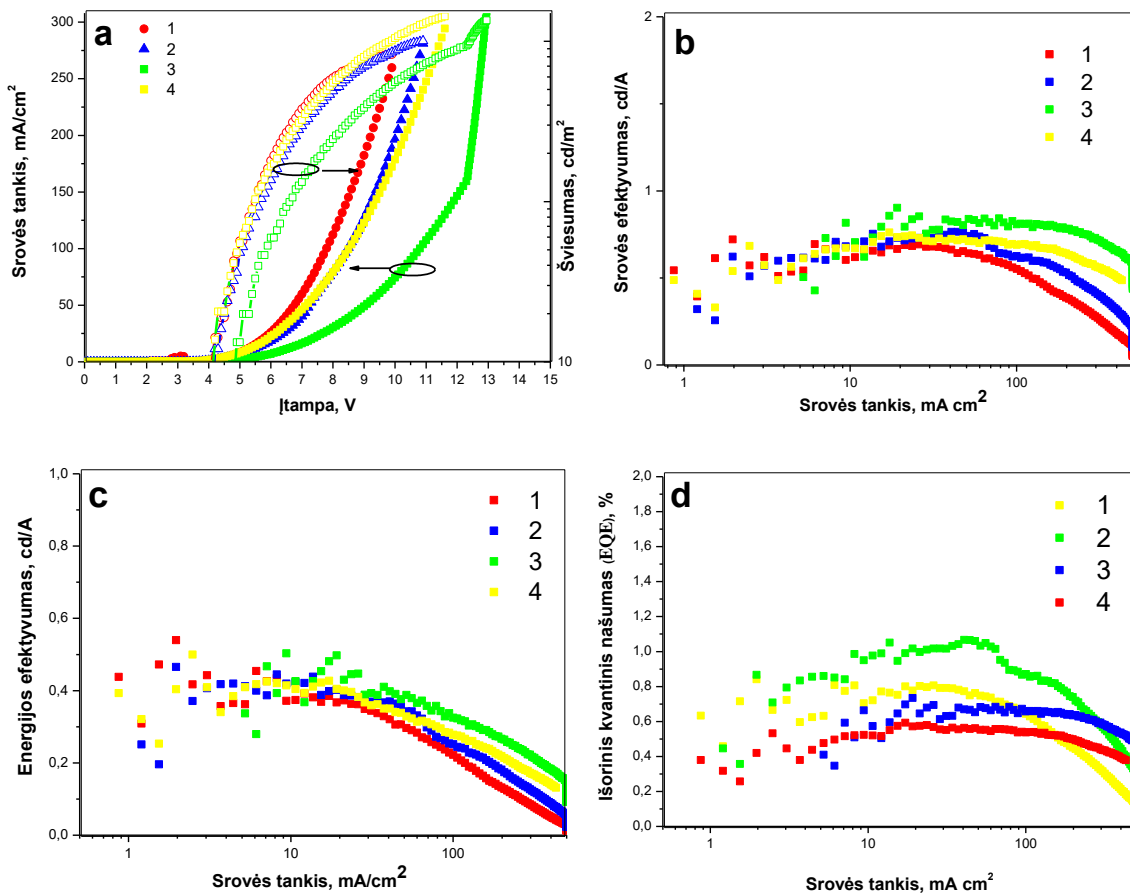
27 pav. Prietaisų 1 – 4 elektroluminescencijos UV spektrai išmatuoti, kai srovės įtampa 10 V

Prietaisų **1**, **2**, **3** ir **4** liuminescencija ir efektyvumo rodikliai pateikti 6 lentelėje bei 28 paveiksle.

6 lentelė. Prietaisų 1 – 4 elektroluminescencijos charakteristikos

Prietaisas	Max. λ_{em}	Emituojantis sluoksnis	V_{on} , V	Max. Skaistis, cd/m^2	Max. Srovės efektyvumas, cd/A	Max. Energijos efektyvumas, lm/W	Max. išorinis kvantinis našumas, %
1	420	CzIm	4	836	0,7	0,5	0,9
2	418	t-CzIm	4,1	1030	0,8	0,5	1,1
3	431	Cz2Im	4,8	1350	0,9	0,5	0,8
4	437	t-Cz2Im	4	1430	0,8	0,5	0,6

Visi sukonstruoti OLED prietaisai charakterizuojami žema įjungimo įtampa V_{on} (4 – 4,8 V), pavaizduota 24 (a) paveiksle. Tai patvirtina, jog skylių ir elektronų injekcija bei pernaša emisinio sluoksnio link yra efektyvi. Didžiausiu 1430 cd/m^2 skaisčiu ir mažiausia 4 V paleidimo įtampa pasižymėjo prietaisas **4**.



24 pav. OLED prietaisų **1** – **4** elektroliuminescencijos efektyvumo rodikliai: srovės tankio ir skaičio priklausomybė nuo įtampos (a), srovės efektyvumo priklausomybė nuo srovės tankio (b), energijos efektyvumo priklausomybė nuo srovės tankio (c), išorinio kvantinio našumo priklausomybė nuo srovės tankio (d)

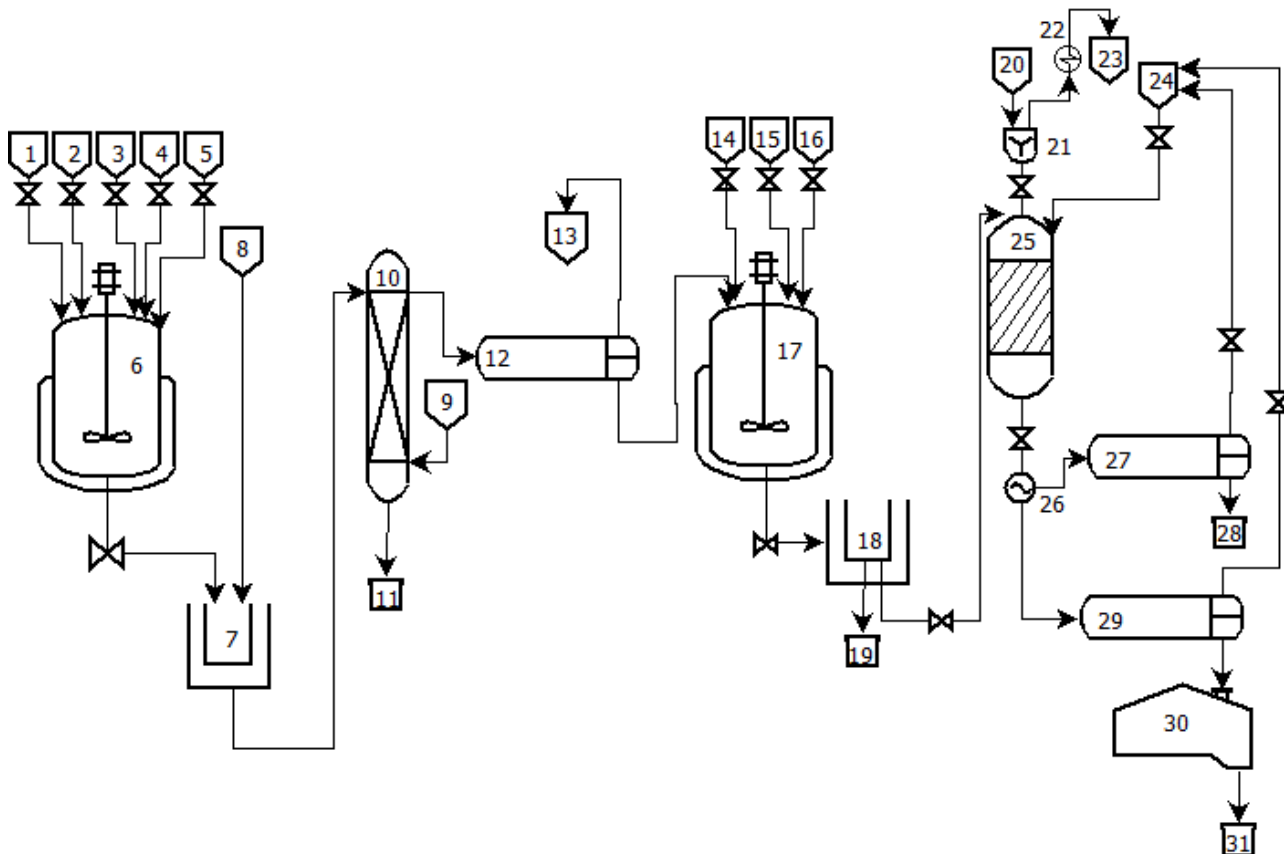
Geriausiomis elektroliuminescencijos savybėmis pasižymėjo **2** prietaisas, kurio emisinį sluoksnį sudarė **t-CzIm** emiteris. 24 (b) ir 24 (c) paveiksluose matyti, jog **2** prietaise gauti maksimalaus srovės efektyvumo rezultatai atitinkamai yra 0,8 cd/A ir 0,5 lm/W. Pagal šiuos rezultatus prietaisas neišsiskyrė iš kitų, tačiau pasižymėjo didžiausiu maksimaliu išoriniu kvantiniu našumu (EQE) - 1,1 %, kaip matyti iš 24 (d) paveikslo.

Aptarti karbazolo – imidazolo junginiai yra tinkami OLED funkcinių sluoksnių formavimui. Imidazolo žiedo fotooksidacijos proceso galima sėkmingai išvengti prietaisus formuojant inertinėje atmosferoje. Tai rodo elektroliuminescencijos spektruose neatsirandanti papildoma smailė mažesnių energijų srityje.

4. Rekomendacijos

Karbazolo – imidazolo darinių su *tret*-butil grupėmis sintezės technologinė schema.

Tikslinio produkto (**t-CzIm**) sintezė atliekama naudojant komercinius benzilo, 9-etil-9h-karbazol-3-amino, 9-etil-9H-karbazol-3-karbaldehido reagentus. Pirme etape kondensacijos reakcijos metu suformuojamas imidazolo žiedas. Antrame etape *tret*-butil grupė prijungiama prie karbazolo fragmentų. Ši technologinė linija taip pat pritaikyta atlikti **t-Cz2Im** junginio sintezę.



25 pav. Karbazolo – imidazolo darinių su alifatiniumi *tret*-butil grupėmis gamybos technologinė schema:

1 – benzilo talpa, 2 – karbazolo junginio su amino grupe talpa, 3 – karbazolo junginio su karbaldehido grupe talpa, 4 – amino acetato talpa, 5 – acto rūgšties talpa, 6, 17 – periodinio veikimo reaktoriai, 7 – vandens vonia, 8 – vandens talpa, 9,13 – chloroformo talpos, 10 – ekstraktorius, 11 – rūgštaus ir druskingo vandens talpa, 12, 27, 29 – būgniniai vakuuminiai kristalizatoriai, 14 – dichlormetane ištirpinto trimetilchlormetano talpa, 15 – aliuminio chlorido talpa, 16, 23 – dichlormetano talpos, 18 – periodinė nusodinamoji centrifūga, 19 – neorganinių atliekų talpa, 20 – silikagelio talpa, 21 – šildomas maišytuvas, 22 – kondensatorius, 24 – eliuento talpa, 25 – chromatografinė kolona (adsorberis), 26 – UV detektorius su diodine matrica, 28 – atliekos, 30 – džiovykla, 31 – produkto talpa.

Abi reakcijos yra vykdomos periodinio veikimo reaktoriuose. Visos talpos yra užpildomos rankiniu būdu. Benzilas, 9-etil-9h-karbazol-3-aminas, 9-etil-9H-karbazol-3-karbaldehidai, amonio acetatas, acto rūgštis atitinkamai iš talpų 1, 2, 3, 4, 5 dozuoja į periodinio veikimo reaktorių 6 santykiu pavaizduotu 7 lentelėje. Reakcija vykdoma vieną valandą, 120 °C temperatūroje. Reaktorių šildomas prisotintais vandens garais, šaldomas vandeniu. Reakcijos pabaiga patvirtinama tikrinant pradinių medžiagų kiekį chromatografijos metodu. Reakcijai pasibaigus visas mišinio tirpalas vožtuvo pagalba išleidžiamas į šaldomo vandens vonią 7. Ši vonia pripildoma vandeniu iš talpos 8. Toliau vanduo su

ištirpusiu reakcijos mišiniu išleidžiamas į ekstraktoriaus 10 viršutinę dalį, kuriame dėl sunkio jėgos kontaktuoja ir maišosi su ekstraktoriaus apačioje iš talpos 9 paduodamu chloroformu. Nuo organinių junginių išplautas bei regeneruoti paruoštas vanduo renkamas talpoje 11. Chloroformas ir jame ištirpusios organinės medžiagos išleidžiamos į kristalizatorių 12. Iš kristalizadoriaus surinktos kietos medžiagos paduodamos į antrosios pakopos periodinio veikimo reaktorių 17, o regeneruotas chloroformas surenkamas talpoje 13. Šioje talpoje renkamas chloroformas gali būti pakartotinai panaudotas ekstrakcijai. Į antrosios pakopos reaktorių iš talpų 15, 16 atitinkamai dozuojami aliuminio chloridas bei dichlormetanas. Atlikus minėtų junginių dozavimą reaktoriaus mišinys atvėsina iki 0 °C temperatūros. Reaktorius šaldomas gaubte cirkuliuojančiu freonu. Mišiniui atvėsus į reaktorių nedideliu greičiu iš talpos 14 išleidžiamas dichlormetane ištirpintas trimetilchlormetanas. Atlikus šio reagento dozavimą reaktoriaus šaldymas nutraukiamas ir reakcija toliau vykdoma vieną valandą. Reakcijai pasibaigus mišinys nukreipiamas į centrifūgą 18, kurioje atskirtos kietos dalelės išleidžiamos į neorganinių atliekų talpą 19. Iš centrifūgos tirpalas nukreipiamas į maišytuvą 21. Į šį maišytuvą iš talpos 20 taip pat paduodamas reikalingas silikagelio kiekis. Maišytuvo sienelės šildomos kaitinimo elementais siekiant išgarinti dichlormetano tirpalą. Dichlormetano garų srautas nukreipiamas į kondensatorių 22 bei surenkamas talpoje 23. Silikagelis su medžiaga tolygiai paskirstomas ant chromatografinės kolonėlės užpildo bei pradamas leisti eliuentas iš talpos 24. UV detektorius su diodine matrica identifikuoja eliuatą ir paskirsto į frakcijas. Frakcijos su pradiniais reagentais ir šalutiniais produktais nukreipiamos į kristalizatorių 27, kuriame eliuentas yra regeneruojamas ir nukreipiamas į eliuento talpą 24. Iš kristalizadoriaus 27 atskirtos kietosios dalelės surenkamos talpoje 28. Tikslinės produkcijos frakcija nukreipiamas į kristalizatorių 29, kuriame eliuentas yra regeneruojamas ir nukreipiamas į eliuento talpą 24. Atskirtos kietos dalelės nukreipiamos į džiovyklę 30, kurios po džiovavimo iškraunamos į talpą 31.

7 lentelė. Pirmoje ir antroje gamybos pakopoje naudotų reagentų santykis.

Žaliava		Santykis
Pirmas etapas		
Benzilas	9-etil-9h-karbazol-3-aminas	1:1
Benzilas	9-etil-9H-karbazol-3-karbaldehidas	1:1
Benzilas	Amonio acetatas	1:10
Benzilas	Acto rūgštis	1:88
Antras etapas		
Tarpinis produktas	Aliuminio chloridas	1:4
Tarpinis produktas	Dichlormetanas	1:150
Tarpinis produktas	2 - chlor - 2metilpropanas	Dichlormetanas
		1:2,2:75

5. Darbuotojų sauga ir sveikata

Organinės sintezės bei tyrimų laboratorijose siekiama užtikrinti darbuotojams saugias ir sveikatai nepavojingas aplinkos sąlygas. Kenksmingi ir sveikatai pavojingi veiksniai sintezės bei tyrimų laboratorijų darbo aplinkoje pateikti pagal jų pobūdį:

Fiziniai veiksniai – sintezės laboratorijoje yra įrenginių (kaitinimo plytelės, laboratorinių indų džiovyklė) kurių paviršiai gali būti aukštos ir sveikatai pavojingos temperatūros. Taip pat laboratorijoje yra besisukančias detales turinti vakuuminė distiliavimo įranga. Tyrimų laboratorijoje bandymai atliekami naudojant skystą azotą, su kuriuo elgiantis neatsakingai galima sukelti nušalimus. Dirbant su minėta įranga bei sveikatai pavojingomis priemonėmis būtina išlikti budriu, dėvėti darbo rūbus, akinius bei specialias pirštines.

Fizikiniai veiksniai – sintezės ir tyrimų laboratorijose gali būti įrenginiai, skleidžiantys triukšmą. Ribinė kasdieninio veikiančio triukšmo lygio vertė kai pamatinis slėgis 20μPa negali viršyti 87 dBA. Maksimali akimirksnio garso lygio vertė negali viršyti 140 dBC arba svertinio garso slėgis negali viršyti 200 Pa [47]. Laboratorių apšvietimas instaliuotas laikantis Higienos normos HN 98: 2014. Darbo vietos apšvietimo mažiausia ribinė vertė 500lx, natūralaus apšvietimo koeficientas laboratorijoje negali būti mažesnis nei 4,0 [48]. Laboratorijose taikomi mikroklimato rodikliai pateikti 8 lentelėje [49].

8 lentelė. Darbo aplinkos mikroklimato rodikliai

Metų laikotarpis	Darbų kategorija	Nominalinės rodiklių vertės		
		Oro santykinis drėgnumas, %	Oro santykinis drėgnumas, %	Oro judėjimo greitis, m/s, ne daugiau kaip
Šaltasis	Vidutinio sunkumo – IIa*	18 - 20	40 - 60	0,2
Šiltasis	Vidutinio sunkumo – IIa*	21 - 23	40 - 60	0,3

***vidutinio sunkumo fizinis IIa kategorijos darbas** – darbas, kurį dirbant žmogaus energijos sąnaudos sudaro daugiau kaip 630 kJ/h, bet ne daugiau kaip 840 kJ/h (reikalauja tam tikros fizinės įtampos vaikstant, sėdint ar stovint perkeliant krovinį iki kilogramo masės).








Ergonominiai veiksniai – darbas laboratorijoje priskiriamas sėdimojo, stovimojo pobūdžiui. Darbai turėtų būti atliekami teisinga laikysena.



Psichosocialiniai veiksmai – darbo aplinka neturėtų kelti įtampos bei streso darbuotojams. Darbdavys ir darbuotojai privalo įsipareigoti puoselėti nesmutinę darbo aplinką, apibrėžti netinkamo elgesio ir priekabiavimo sampratą bei taisykles, įspėti apie sankcijas nusižengusiems darbuotojams, bei suteikti galimybę informuoti apie patirtus arba pastebėtus nederamo elgesio atvejus.



Cheminiai veiksniai – dirbantieji laboratorijose darbuotojai privalo būti susipažinę su darbo saugos instrukcija bei jos laikytis. Darbui reikalingi reagentai bei priemonės laikomos darbo vietoje. Agresyvūs skysčiai laikomi traukos spintose. Temperatūrai jautrūs reagentai laikomi šaldytuvuose. Dirbti su lakiais, agresyviais skysčiais galima tik tinkamai veikiančiose traukos spintose. Darbuotojai laboratorijose privalo dirbti su specialiais drabužiais, mūvėti pirštines, naudoti apsauginius akinius. Chemijos laboratorijoje privalo būti galiojimo datą atitinkanti vaistinė. Darbuotojai privalo būti supažindinti su evakuaciniais išėjimais, žinoti priešgaisrinių priemonių laikymo vietą. Tiriamajame darbe naudotų pavojingų cheminių medžiagų, kurioms Europos Sąjungoje yra nustatyta ribinė

poveikio darbo aplinkoje vertė, įspėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės, pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės pateiktos 9 lentelėje [50].

9 lentelė. Pavojingų cheminių medžiagų pavojingumo, atsargumo frazės, ženklavimas, pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės

Cheminė medžiaga, pavojingumo ir atsargumo frazės	Įspėjamieji ženklai	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Cinko chloridas</p> <p>Pavojingumo frazės H302 H314 H410</p> <p>Atsargumo frazės P260 P301+P312+P330 P303+P361+P353 P304+P340+P310 P305+P351+P338</p>	  	<p>Bendrosios pastabos Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsauga.</p> <p>Įkvėpus Įleiskite gryno oro. Abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietoje atsiras sunkiai gyjančios žaizdos.</p> <p>Patekus į akis Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį.</p> <p>Prarijus Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis). Nedelsiant kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos. Vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Vandens srovė.</p>
<p>Vandenilio chlorido rūgštis</p> <p>Pavojingumo frazės H314 H335</p> <p>Atsargumo frazės P280 P303+P361+P353 P304+P340 P305+P351+P338 P312</p>	 	<p>Bendrosios pastabos Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsauga.</p> <p>Įkvėpus Įleiskite gryno oro. Abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietoje atsiras sunkiai gyjančios žaizdos.</p> <p>Patekus į akis Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį.</p> <p>Prarijus Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis).</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos. Vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Vandens srovė.</p>
<p>Ledinė acto rūgštis</p> <p>Pavojingumo frazės H226 H314</p>	 	<p>Bendrosios pastabos Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsauga.</p> <p>Įkvėpus Įleiskite gryno oro. Abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos. Vandens purškimas, putos, sausi</p>

<p>Atsargumo frazės</p> <p>P210 P280 P303+P361+P353 P304+P340+P310 P305+P351+P338 P370+P378</p>		<p>Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsiras sunkiai gyjančios žaizdos.</p> <p>Patekus į akis Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį.</p> <p>Prarijus Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis).</p>	<p>gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Vandens srovė.</p>
<p>Kalio hidroksidas</p> <p>Pavojingumo frazės H302 H314</p> <p>Atsargumo frazės P260 P280 P301+P312+P330 P303+P361+P353 P304+P340+P310 P305+P351+P338</p>		<p>Bendrosios pastabos Nedelsiant nusivilkite visus užterštus drabužius. Pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsauga.</p> <p>Įkvėpus Ileiskite gryno oro. Abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsiras sunkiai gyjančios žaizdos.</p> <p>Patekus į akis Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį.</p> <p>Prarijus Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Praskalauti burną vandeniu (jei nukentėjusysis turi sąmonę). Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis).</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos. Vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Vandens srovė.</p>
<p>N,N-Dimetilformamidas</p> <p>Pavojingumo frazės H312 H332 H319 H360D</p> <p>Atsargumo frazės P201 P210 P261 P280 P308+P313 P370+P378</p>		<p>Bendrosios pastabos nuvilkti užterštus drabužius.</p> <p>Įkvėpus Ileiskite gryno oro. Abejotinais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Odą nuplauti vandeniu.</p> <p>Patekus į akis Mažiausiai 10 minučių gausiai skalaukite švari vandeniu, laikydami vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreipkitės į gydytoją.</p> <p>Prarijus Nelaimingo atsitikimo atveju arba pasijutus blogai, nedelsiant kreiptis į gydytoją .</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos. Vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Vandens srovė.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai Garai yra sunkesni už orą, pasklinda pažemiu ir sudaro su oru sprogus mišinius.</p> <p>Pavojingi degimo produktai Gaisro metu gali susidaryti amoniakas (NH₃), azoto oksidai (NO_x), anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO₂), formaldehidai, aminorai.</p>
<p>Nitrometanas</p>		<p>Bendrosios pastabos Nuvilkite užterštus drabužius.</p> <p>Įkvėpus</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės</p>

<p>Pavojingumo frazės H226 H302</p> <p>Atsargumo frazės P210 P261 P280 P304+P340+P312 P370+P378 P403+P233</p>		<p>Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Odą nuplauti vandeniu. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją.</p> <p>Patekus į akis Atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją.</p> <p>Prarijus Praskalauti burną vandeniu (jei nukentėjusysis turi sąmonę). Skambinti į kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Vandens srovė.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai Garai yra sunkesni už orą, pasklinda pažemiu ir sudaro su oru sprogus mišinius.</p> <p>Pavojingi degimo produktai Gaisro metu gali susidaryti: azoto oksidai (NO_x), anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO₂).</p>
<p>Acto rūgšties anhidridas</p> <p>Pavojingumo frazės H226 H332 H302 H314</p> <p>Atsargumo frazės 210 P280 P303+P361+P353 P305+P351+P338 P310</p>		<p>Bendrosios pastabos Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsauga.</p> <p>Įkvėpus Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens.</p> <p>Patekus į akis Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10-15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį.</p> <p>Prarijus Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Praskalauti burną vandeniu (jei nukentėjusysis turi sąmonę). Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis).</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Vandens srovė.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai Garai yra sunkesni už orą, pasklinda pažemiu ir sudaro su oru sprogus mišinius.</p> <p>Pavojingi degimo produktai Gaisro metu gali susidaryti: anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO₂).</p>

Išvados

1. Susintetinti akridano ir karbazolo fragmentus turintys tri-donoriniai dariniai, ištirtos jų terminės, elektrocheminės, fotofizikinės charakteristikos:
 - 1.1. pasitelkiant kompiuterinius skaičiavimus apskaičiuotos tikėtiniausios tri-donorinių junginių pagrindinių ir sužadintų būsenų geometrinės struktūros. Nustatyta, kad karbazolo – akridano junginio teorinis singuletinės ir tripletinės energijos lygmenų skirtumas lygus 0,02 eV ir yra mažesnis už junginio, sudaryto tik iš karbazolo fragmentų (0,61 eV);
 - 1.2. junginys, sudarytas iš karbazolo fragmentų lydosi 256 °C temperatūroje, karbazolo – akridano junginys lydosi 396 °C temperatūroje. Junginio sudaryto iš karbazolo fragmentų stiklėjimo temperatūra lygi 203 °C, karbazolo – akridano junginio kristalizacijos temperatūra lygi 323 °C. Junginių 10 proc. bandinio masės nuostolio temperatūros išsidėstė nuo 412 iki 433 °C;
 - 1.3. ciklinės voltamperometrijos ir elektronų fotoemisijos ore metodais nustatyta, jog karbazolo – akridano junginio jonizacijos potencialo vertės yra mažesnės nei junginio, sudaryto tik iš karbazolo fragmentų;
 - 1.4. tri-donoriniai junginių tirpalai sugeria spinduliuotę iki 400 nm. Karbazolo – akridano junginio tirpalo fluorescencijos smailės maksimumas yra ties 420 nm, o junginio, sudaryto tik iš karbazolo fragmentų tirpalo fluorescencijos smailės maksimumas yra ties 392 nm. Junginių tirpalų emisijos tyrimai parodė, jog skirtumas tarp singuletinės ir tripletinės energijos lygmenų mažesnis karbazolo – akridano junginyje, tačiau abiejų junginių degazuotų tirpalų fluorescencijoje dalyvauja tripletiniai eksistoniai;
2. Susintetinta serija karbazolo darinių, turinčių imidazolo fragmentus, ištirtos jų fotofizikinės charakteristikos bei pritaikymo galimybės OLED prietaisuose:
 - 2.1. bipolinių karbazolo – imidazolo junginių tirpalai sugeria spinduliuotę iki 350 nm, o šių tirpalų fluorescencijos maksimumo smailės yra 398 – 399 nm ilgio bangų intervale. Junginių, kurių struktūrą sudarė du imidazolo žiedai, tirpalų absorbcijos ir emisijos smailės platesnės nei junginiuose su vienu imidazolo žiedu. Pastebėta fotooksidacijos produkto banga ilgujų bangos ilgių spektro dalyje matuojant junginių sluoksnių fluorescenciją, bei nustatyta, jog ilgiau veikiant bandinį UV spinduliuote, šios smailės intensyvumas didėja;
 - 2.2. inertinėje aplinkoje sukonstruotų prietaisų emisijos smailių maksimumai yra 420 – 437 nm bangų ilgio intervale. Prietaisai pasižymėjo 4 – 4,8 V paleidimo įtampa. Geriausiomis savybėmis pasižymėjusio prietaiso išorinis kvantinis našumas - 1,1 % ir skaitis –1030 cd/m²;
 - 2.3. sudaryta karbazolo – imidazolo junginių su *tert*-butil grupėmis gavimo technologinė schema.

Literatūros sąrašas

1. NELSON, A. W. Key optoelectronic devices. In: *Electronic materials from silicon to organics*. New York: Springer Science & Business Media, 1991, pp. 67-89. ISBN 9781461538189.
2. CHIANG, C. K., C. R. FINCHER, J. Y. W. PARKER, A. J. HEEGER and H. SHIRAKAWA. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Physical Review Letters*. 1977, 39(17), 1098-1101. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>.
3. TANG, W. and VAN SLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes, *Applied Physics Letters*. 1987, 51(12), 913-915. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1063/1.98799>.
4. JURŠĖNAS S. *Organinės optoelektronikos prietaisai: organiniai puslaidininkiai*. Vilnius: ProgreTus, 2018. ISBN 9789955781110.
5. BUIKA, G., V. GETAUTIS, V. MARTYNAITIS ir K. RUTKAUSKAS. *Organinių junginių spektroskopija*. Kaunas: Vitae Litera, 2007. ISBN 9786090204382.
6. VINCETT, P. S. and W. A. BARLOW. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films, *Thin Solid Films*. 1982, 94(2), 171-183. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90509-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90509-0)
7. HELFRICH, W. and W. G. SCHNEIDERE. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. *Physical Review Letters*. 1965, 14(7), 229–231. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.14.229>
8. WILLIAMS D. F. and M. SCHADT. A simple organic electroluminescent diode. *Proceedings of the IEEE*. 1970, 58(3), 476. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1109/PROC.1970.7655>
9. SO F. and J. SHI. Organic molecular light-emitting materials and devices. In: *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Device*. Boca Raton: CRC Press, 2008, pp. 351-375. ISBN 9781466585102.
10. ADACHI C., S. TOKITO, T. TSUTSUI, S. SAITO. Organic Electroluminescent Device with a Three-Layer Structure. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1988, 27(4), 713-715. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L713>
11. DECHUN Z. Chemical and photophysical properties of materials for OLEDs. In: *Organic light-emitting diodes (OLEDs) materials devices and applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2013, pp. 114-143. ISBN 9780857094254.
12. ZHOU, X., M. PFEIFFER, J. BLOCHWITZ, A. WERNER, A. NOLLAU, T. FRITZ and K. LEO. Very low operating voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer. *Applied Physics Letters*. 2011, 78(4), 410-412. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1063/1.1343849>
13. TSUJIMURA T. Next-Generation OLED Technologies. In: *OLED displays: fundamentals and applications*. Chichester: Wiley Blackwell, 2012, pp. 143-187. ISBN 9781118140512

14. KARZAZI Y. Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2014, 5(1), 1-12. ISSN : 2028-2508
15. ZHU M. and C. YANG. Blue fluorescent emitters: design tactics and applications in organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*. 2013, 42(12), 4963-4976. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1039/c3cs35440g>.
16. LONGHI, E. and L. COLA. Iridium(III) Complexes for OLED Application. In: *Iridium (III) : in optoelectronic and photonics applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2017, pp. 205-275. ISBN 9781119007135.
17. KIM, H. S., S. PARK and M. Suh. Concentration Quenching Behavior of Thermally Activated Delayed Fluorescence in a Solid Film. *The Journal of Physical Chemistry*. 2017, 121(26), 13986–13997. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02369>.
18. CAI, X. and S. Marching Toward Highly Efficient, Pure-Blue, and Stable Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*. 2018, 28(1802558), 1–33. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201802558>.
19. LAI, M., C. CHEN, W. HUANG, J. LIN, T. KE and L. CHEN. Benzimidazole/Amine-Based Compounds Capable of Ambipolar Transport for Application in Single-Layer Blue-Emitting OLEDs and as Hosts for Phosphorescent Emitters. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008, 47(3), 581-585. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200704113>.
20. CHEN, C., W. HUANG, M. LAI, W. TSAO, T. JIANN, C. WU, T. KE T. and L. Chen. Versatile, Benzimidazole/Amine-Based Ambipolar Compounds for Electroluminescent Applications: Single-Layer, Blue, Fluorescent OLEDs, Hosts for Single-Layer, Phosphorescent OLEDs. *Advanced Functional Materials*. 2009, 19(16), 2661-2670. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200900561>.
21. NISHIMOTO, T., T. YASUDA, S. Y. LEE, R. KONDO and C. ADACHI. A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs, *Materials Horizons*. 2014, 1(2), 264-269. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1039/c3mh00079f>.
22. WONG, W. and C. HO. Functional metallophosphors for effective charge carrier injection/transport: new robust OLED materials with emerging applications. *Journal of materials chemistry*. 2009, 19(26), 4437-4640. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1039/B819943D>.
23. XIANG, H., J. CHENG, X. MA, X. ZHOU and J. J. CHRUMA. Near-infrared phosphorescence: materials and applications. *Chemical Society Reviews*. 2013, 42(14), 6128-6185, Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1039/C3CS60029G>.
24. YANG X., G. ZHOU and W. WONG. Functionalization of phosphorescent emitters and their host materials by main-group elements for phosphorescent organic light-emitting devices, *Chemical Society Reviews*. 2015, 44(23), 8379-8762. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1039/C5CS00424A>.

25. LIU, J., C.-T CHEN and C. H. Chen. Introduction to Organic Light-Emitting Diode (OLED). In: *Handbook of Digital Imaging*. Chichester: John Wiley & Sons, 2015 pp. 1-49. ISBN 9781118798706
26. Wei Q., Fei N., Islam A., Lei T., Hong L., Peng R., Ge Z. (2018). Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices. *Advanced Optical Materials*, 6, 1800512.
27. HUCKABA, A. J., and M.K. Nazeeruddin. Strategies for Tuning Emission Energy in Phosphorescent Ir(III) Complexes. *Comments on Inorganic Chemistry*. 2016, 37(3), 117-145. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1080/02603594.2016.1207064>.
28. LIU, J., C.-T. Chen, and C. H. Chen. Introduction to Organic Light-Emitting Diode (OLED). *Handbook of Digital Imaging*, 1-49. Chichester: John Wiley & Sons, 2015 pp. 1-49. ISBN 9781118798706
29. ENDO, A., M. OGASAWARA, A. TAKAHASHI, D. YOKOYAMA, Y. KATO and C. ADACHI. Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn⁴⁺-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes - A Novel Mechanism for Electroluminescence. *Advanced Materials*. 2009 21(47), 4802-4806. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200900983>.
30. UOYAMA, H., K. GOUSHI, K. SHIZU, H. NOMURA, and C. ADACHI. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*. 2012, 492(7428), 234-238. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1038/nature11687>.
31. TAO, Y., K. YUAN, T. CHEN, P. XU, H. LI, R. CHEN and W. HUANG. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. *Advanced Materials*. 2014, 26(47), 7931-7958. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201402532>.
32. ADACHI, C. Third-generation organic electroluminescence materials. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2014, 53(6), 060101. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.060101>.
33. CAI, X. and S.-J. SU. Marching Toward Highly Efficient, Pure-Blue, and Stable Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*. 2018, 28(43),1802558. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201802558>.
34. ZHANG, Q., D. TSANG, H. KUWABARA, Y. HATAE, B. LI, T. TAKAHASHI and C. ADACHI. Nearly 100% Internal Quantum Efficiency in Undoped Electroluminescent Devices Employing Pure Organic Emitters. *Advanced Materials*. 2015, 27(12), 2096-2100. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201405474>.
35. LIU, Y., C. LI, Z. REN, S. YAN and M. R. BRYCE. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nature Reviews Materials*. 2018, 3(4), 18020. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.20>.
36. MIMAITĚ, V. Theoretical and experimental investigation of carbazole- and triphenylamine-based compounds for optoelectronic devices. Kaunas: Technologija. 2016. ISBN 9786090212240

37. PRICE, C. C. The Alkylation of Aromatic Compounds by the Friedel-Crafts Method. *Organic Reactions*. 1946, 20111-82. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1002/0471264180.or003.01>
38. TOMKEVICIENE, A., J. V. GRAZULEVICIUS ir V. JANKAUSKAS. High Hole Mobilities in the Amorphous Films of 2,7-Di(9-carbazolyl)-9-(2-ethylhexyl)carbazole. *Chemistry Letters*, 2008, 37(3), 344-345.
39. PARK, I. S., H. KOMIYAMA, and T. YASUDA. Pyrimidine-based twisted donor–acceptor delayed fluorescence molecules: a new universal platform for highly efficient blue electroluminescence. *Chemical Science*. 2017, 8(2), 953-960. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1039/C6SC03793C>.
40. BEZVIKONNYI, O., D. GUDEIKA, D. VOLYNIUK, V. MIMAITE, B. R. SEBASTINE and J. V. GRAZULEVICIUS. Effect of donor substituents on thermally activated delayed fluorescence of diphenylsulfone derivatives. *Journal of Luminescence*. 2018, 206, 250-259. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.018>.
41. LIN, M.-S., S.-J. H.-W. CHANG, Y.-H. HUANG, Y.-T. TSAI, C.-C. WU and K.-T. WONG. Incorporation of a CN group into mCP: a new bipolar host material for highly efficient blue and white electrophosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22(31), 16114-16120. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1039/C2JM32717A>.
42. MAMADA, M., K. INADA, T. KOMINO, W. J. POTSCAVAGE, H. NAKANOTANI and C. ADACHI. Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Excited-State Intramolecular Proton Transfer System. *ACS Central Science*. 2017, 3(7), 769-777. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00183>.
43. HOFFMANN, M., K. SCHMIDT, T. FRITZ, T. HASCHE, V. M. AGRANOVICH and K. LEO. The lowest energy Frenkel and charge-transfer excitons in quasi-one-dimensional structures: application to MePTCDI and PTCDA crystals. *Chemical Physics*. 2000, 258(1), 73-96. Prieiga per: doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00157-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00157-9).
44. KALINOWSKI, J. Excimers and Exciplexes in Organic Electroluminescence. *Materials Science Poland*. 2009, 27(3), 735-756. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1155/2013/670130>
45. JANI K. Photosensitized reaction of imidazole. *Journal of Current Chemical and Pharmaceutical Sciences*. 2014, 4(1), 34-46. ISSN 2277-2871.
46. YU, Y., R. ZHAO, C. ZHOU, X. SUN, S. WANG, Y. GAO and C. ZHANG. Highly Efficient Luminescent Benzoylimino Derivative and Fluorescent Probe for Oxygen Sensor from a Photo-Chemical Reaction of Imidazole. *Chemical Communications*. 2019, 55, 977-980. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1039/C8CC08558G>.
47. *Darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatai*. 2005 m. balandžio 15 d. Nr. A1-103/V-265. (2015) [žiūrėta 11 05 2019]. Prieiga per internetą: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.5ED52629C3C4>.

48. *Natūralus ir dirbtinis darbo vietų apšvietimas. Apšvietos mažiausios ribinės vertės ir bendrieji matavimo reikalavimai.* 2014 m. balandžio 30 d. Nr. V-520. (2014) [žiūrėta 11 05 2019]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.101854/CDRsKAxdBk>

49. *Šiluminis komfortas ir pakankama šiluminė aplinka darbo patalpose. Parametrų norminės vertės ir matavimo reikalavimai.* 2003 m. gruodžio 24 d. Nr. V-770. (2003) [žiūrėta 11 05 2019]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.230880?jfwid=fhhu5mggf>

50. EUROPOS PARLAMENTO IR TARYBOS REGLAMENTAS (EB) Nr. 1272/2008. 2008 m. gruodžio 16 d. *dėl cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimo, ženklavimo ir pakavimo, iš dalies keičiantis ir panaikinantis direktyvas 67/548/EEB bei 1999/45/EB ir iš dalies keičiantis Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006.* [žiūrėta 11 05 2019]. Prieiga per internetą: <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/oj>