



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Eksipleksus sudarančių karbazolo ir fentiazino darinių sintezė
ir savybių tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Liveta Lapienytė

Projekto autorė

Dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Eksipleksus sudarančių karbazolo ir fentiazino darinių sintezė ir savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Liveta Lapienytė

Projekto autorė

Dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

Dr. Dalius Gudeika

Recenzentas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Liveta Lapienytė

Eksipleksus sudarančių karbazolo ir fentiazino darinių sintezė ir savybių tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Livetos Lapienytės, baigiamasis projektas tema „Eksipleksus sudarančių karbazolo ir fentiazino darinių sintezė ir 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
Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-03
2019 m. 04 mėn. 24 d.

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėja doc. J. Bendoraitienė

2019 m. 04 mėn. 24 d.

Magistro projekto užduotis

Projekto tema Eksipleksus sudarančių karbazolo ir fentiazino darinių sintezė ir savybių tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – trifluorfenil- ir fentiazinil- bei karbazolilfragmentus turinčių darinių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė ir tyrimas.

Šiam tikslui pasiekti iškelti tokie uždaviniai:

1. susintetinti donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčius naujus organinius junginius;
2. eksperimentiniais metodais ištirti naujai susintetintų junginių savybes;
3. įvertinti naujų medžiagų panaudojimo organiniuose šviesos dioduose galimybes.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 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:

Liveta Lapienyte

(studentės vardas, pavardė, parašas)

(data)

Lapienytė Liveta. Eksipleksus sudarančių karbazolo ir fentiazino darinių sintezė ir savybių tyrimas. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovė dr. Rasa Keruckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: karbazolas, fentiazinas, eksipleksai.

Kaunas, 2019. 56 p.

Santrauka

Elektroaktyvūs organiniai junginiai yra naudojami kaip šviesą emituojančios medžiagos optoelektronikos prietaisams, tokiems kaip šviesą skleidžiantiems diodams, saulės elementams ir elektrofotografiniams fotoreceptoriams. Karbazolo ir fentiazino dariniai pasižymi terminiu ir elektrocheminiu stabilumu, dideliu elektronų-skylių laidumu bei efektyvia liuminescencija. Dėl šių privalumų buvo tiriami fentiazino ir karbazolo junginiai su trifluorfenil- akceptorine grupe.

Medžiagos buvo sintetamos *Ullman* ir *Suzuki* kopuliavimo metodais. Galutinių junginių struktūros įrodytos ^1H ir ^{13}C BMR spektroskopijos bei masių spektrometrijos metodais.

Medžiagų terminės savybės buvo ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) bei termogravimetrinės analizės (TGA) metodais azoto aplinkoje. Tiriamų junginių destrukcijos temperatūros išsidėsto nuo 277 °C iki 384 °C.

Galutinių junginių jonizacijos potencialo vertės, nustatytos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu, yra 4,85–5,25 eV. Elektronų fotoemisijos ore metodu, medžiagų sluoksnių jonizacijos potencialų vertės išsidėsto nuo 5,84 eV iki 6,19 eV.

Iš fluorescencijos spektrų nustatyta, jog gautos medžiagos liuminescuoja mėlynai žalioje spektro srityje. Iš foforescencijos spektrų nustatytos tripletinės vertės yra 2,58–2,88 eV. Dėl palankių tripletinių energijos verčių, junginiai buvo panaudoti eksipleksų gamybai su akceptoriumi 2,4,6-tris[3-(difenilfosfinil)fenil]-1,3,5-triazinu.

Taip pat sudaryta tarpinio junginio gamybos technologinė schema.

Lapienyte, Liveta. Synthesis and properties investigation of exciplex-forming derivatives of carbazole and phenothiazine. Master's Final Degree Project / supervisor researcher, dr. Rasa Keruckienė; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Science, Chemical Engineering.

Keywords: carbazole, phenothiazine, exciplex.

Kaunas, 2019. 56.

Summary

Electroactive organic compounds are used as light-emitting materials for optoelectronic devices such as light-emitting diodes, solar cells and electrophotographic photoreceptors. Phenothiazine and carbazole-based compounds have advantageous characteristics such as thermal and electrochemical stability, high electron/hole conductivity and efficient luminescence. Due to these properties phenothiazine and carbazole with trifluorophenyl- acceptor group were chosen for this study.

The materials were synthesized by Ullman-coupling and Suzuki-coupling methods. The structures of the synthesized compounds were proved by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and mass spectrometry.

The behavior on heating of compounds was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) under a nitrogen atmosphere. A temperature ranging from 277°C to 384°C of compounds.

The ionization potentials of the derivatives were estimated by cyclic voltammetry (CV). They were found to be comparable and ranged from 4.85–5.25 eV. The electron photoemission spectra of layers of the derivatives showed the ionization potentials of 5.84–6.19 eV.

The fluorescence emission wavelength of compounds is in the region of green-blue light. Triplet energy values ranging from 2.58 eV to 2.88 eV were determined from phosphorescence spectra. Because of favourable triplet energy values these compounds were tested as exciplex forming systems with acceptor 2,4,6-tris[3-(diphenylphosphinyl)phenyl]-1,3,5-triazine.

Also, the technological scheme of the intermediate compound production is reported.

Turinys

Santrumpų sąrašas	8
Įvadas.....	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Organinis šviesą skleidžiantis diodas (OLED).....	11
1.2. Organinių sluoksnių gamybos būdai	12
1.3. OLED'ų funkcinio sluoksnio emisijos mechanizmai.....	13
1.4. Fluorescenciniai ir fosforescenciniai OLED'ai	15
1.5. TADF – OLED'ai.....	16
1.6. Elektroaktyvūs organiniai emiteriai	18
1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas.....	21
2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis.....	22
2.1. Medžiagos ir metodai	22
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	22
2.1.2. Tyrimų atlikimo metodikos	23
2.1.3. Eksperimentų metodikos	25
2.2. Rezultatai ir jų aptarimas.....	29
2.2.1. Sintezė	29
2.2.2. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės	32
2.2.3. Terminės savybės	34
2.2.4. Optinės ir fotofizikinės savybės	36
2.2.5. Krūvininkų pernašos savybės	43
2.2.6. Organinių šviesos diodų charakteristikos.....	44
2.2.7. Rezultatų apibendrinimas	46
3. Rekomendacijos.....	47
3.1. Karbazolilfragmentus turinčių tarpinių junginių gavimo technologinė schema	47
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	49
4.1. Galimi pavojai	49
4.2. Asmeninės apsauginės priemonės	51
4.3. Priešgaisrinės priemonės	51
4.4. Pirmosios pagalbos priemonės	51
Išvados	52
Literatūros sąrašas	53

Santrumpų sąrašas

A – akceptorius;

$^1\text{HBMR}$ – protonų magnetinis rezonansas;

CDCl_3 – deuteriuotas chloroformas;

CV – ciklinė voltamperometrija;

DCM – dichlormetanas;

DMF – dimetilformamidas;

D – donoras;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

EP – elektronų fotoemisija;

EQE – išorinis kvantinis efektyvumas;

E_T – tripletinė energija;

FL – fluorescencinė spektroskopija;

HOMO – aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė;

IP – jonizacijos potencialas;

ISC – interkombinacinė konversija;

ITO – indžio alavo oksidas;

LUMO – žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė;

MM – molekulinė masė;

MS – masių spektrometrija;

OLED – organinis šviesą skleidžiantis diodas;

rISC – atbulinė interkombinacinė konversija;

S_1 – singletas;

T_1 – tripletas;

TADF – termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija;

TGA – termogravimetrinė analizė;

THF – tetrahidrofuranas;

TMS – tetrametilsilanas;

UV/VIS – ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopija;

V_s – voltsekundė;

ΔE_{ST} – energetinių lygmenų skirtumas;

λ – bangos ilgis;

Φ_{FL} – fluorescencijos kvantinė išeiga.

Įvadas

Organinis šviesą skleidžiantis diodas (OLED) – tai elektroluminescencinis prietaisas, esant išorinei įtampai, gebantis generuoti šviesą organiniame emisiniame sluoksnyje. Per pastaruosius tris dešimtmečius OLED technologija pritraukė didelį mokslo ir pramonės bendruomenės dėmesį dėl vertingų jų savybių: didelio spalvų ryškumo, nesudėtingos gamybos, mažo energijos suvartojimo, santykinai nedidelės kainos. Šiandien OLED pritaikomi ne tik didelio ploto, lenktų ekranų ar apšvietimo, bet ir lanksčių nešiojamųjų išmaniųjų prietaisų gamyboje [1]. Tačiau siekiant optimizuoti gamybos našumą, svarbu išspręsti keletą problemų, tokių kaip nepakankamas prietaisų ilgaamžiškumas bei efektyvumas [2].

OLED yra sudarytas iš katodo ir anodo, ir tarp jų suformuotų kelių aktyvių sluoksnių: krūvininkų injekcijos, pernašos, blokavimo, emisijos. Sluoksniams formuoti naudojamos mažamolekulės arba polimerinės medžiagos. OLED emisiniai sluoksniai turi pasižymėti terminiu, elektrocheminiu stabilumu, efektyvia krūvininkų pernaša (skylių, ir elektronų). Šiuo metu plačiai tyrinėjami ir naudojami optoelektronikoje yra organiniai fentiazino, karbazolo, akridano, fluoreno dariniai. Apie jų savybes, pritaikymą optoelektronikoje yra labai daug aprašyta literatūroje. Kitų organinių medžiagų panaudojimo galimybės aktyviems OLED sluoksniams gauti nėra pakankamai iširtos. Šiame darbe aprašyta trifluorfenilfragmentą turinčių karbazolo ir fentiazino darinių sintezė ir tyrimų rezultatai. Trifluorfenilfragmentą turintys junginiai parinkti sintezei, nes kol kas mažai tyrinėjami ir panaudojami, kaip efektyvios medžiagos OLED sluoksniuose.

OLED emisiniai sluoksniai turi atitikti keletą reikalavimų. Jie turi pasižymėti efektyvia krūvininkų pernaša (skylių, ir elektronų). Jų emisija turi būti efektyvi atitinkamos spalvos spektro regione. Be to, jie turi formuoti morfologiškai stabilus stiklus ir pasižymėti terminiu bei elektrocheminiu stabilumu. Siekiant padidinti prietaisų efektyvumą, tinkamiausių medžiagų paieška išlieka aktualia tema. Naujos sukurtos ir susintetintos organinės medžiagos tiriamos terminiais, elektrocheminiais, fotoelektriniais ir fotofizikiniais metodais. Sėkmingam tokių medžiagų panaudojimui organiniuose šviesos dioduose būtina nustatyti jų spinduliavimo prigimtį ir efektyvumą, krūvininkų pernašos savybes bei terminį ir cheminį stabilumą. Norint sudaryti homogeniškus sluoksnius, galima naudoti elektroaktyvias organines medžiagas, turinčias fluoro atomus. Tokie junginiai nėra plačiai tyrinėjami, bet tai gali suteikti naujas efektyvių OLED gavimo galimybes. Todėl šiame darbe siekiama susintetinti ir iširti karbazolo ir fentiazino junginius, turinčius trifluorfenilfragmentą.

Šio **darbo tikslas** – trifluorfenil- ir fentiazinil- bei karbazolilfragmentus turinčių darinių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė ir tyrimas.

Šiam tikslui pasiekti iškelti tokie **uždaviniai**:

1. susintetinti donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčius naujus organinius junginius;
2. eksperimentiniais metodais iširti naujai susintetintų junginių savybes;
3. įvertinti naujų medžiagų panaudojimo organiniuose šviesos dioduose galimybes.

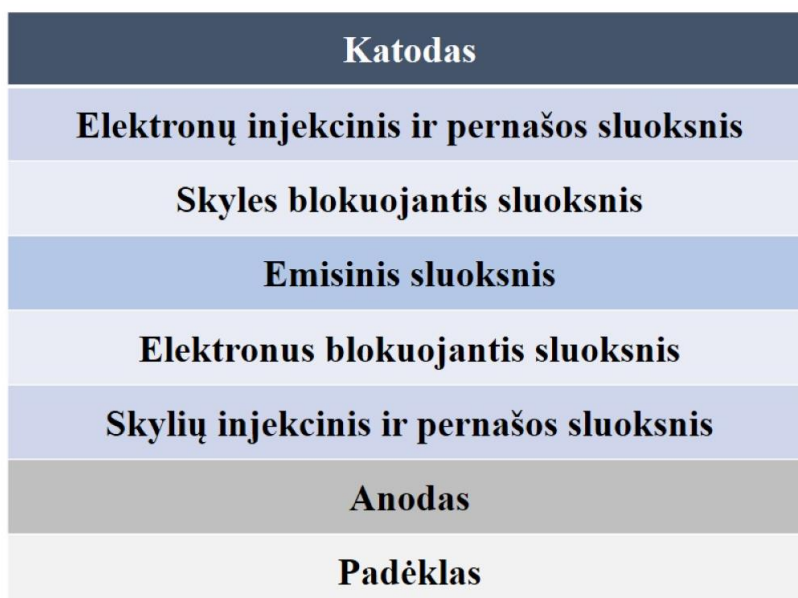
1. Literatūros apžvalga

1.1. Organinis šviesą skleidžiantis diodas (OLED)

Šiuo metu OLED susilaukia vis didesnio visuomenės susidomėjimo dėl palankių savybių tokių kaip lankstumas, ryškumas, savaiminis spinduliavimas, įvairių spalvų emisija bei mažos įsijungimo įtampos. Todėl OLED yra pritaikomi mobiliųjų telefonų, televizorių, įvairios buitinės technikos, vaizdo kamerų ekranuose bei kietojo kūno apšvietimui [3].

Pirmą kartą 1987 m. *C. W. Tang* su kolegomis pristatė dviejų sluoksnių OLED [4]. Tai prietaisas, kuriame ploname elektroluinescencinės medžiagos sluoksnyje, susiduriant iš anodo ir katodo tiekiamiems teigiamiems ir neigiamiems krūvininkams (skylėms ir elektronams), generuojama šviesa. Minėtos sandūros metu elektronas pereina į žemesnę energetinę lygmenį ir išskiria energiją fotono pavidalu. Skleidžiamos šviesos bangos ilgis (spalva) priklauso nuo medžiagos draustinės juostos pločio. Dažniausiai medžiagos fluorescencijos spektras sutampa su sluoksnio skleidžiamos šviesos spektru [5].

Paprastai OLED sudaromi iš 4–9 skirtingų organinių medžiagų sluoksnių, patalpintų tarp katodo ir anodo (1.1 pav.). Kiekvieno sluoksnio storis gali būti nuo 5 iki 100 nm. Įprastai prietaisas formuojamas ant skaidraus padėklo. Tokia daugiasluoksnė organinio šviesos diodo sandara užtikrina injektuojamų krūvininkų rekombinaciją funkciname sluoksnyje [6].



1.1 pav. OLED sandara

Kuriant OLED struktūrą svarbiausia parinkti ir tinkamai paruošti reikalingas medžiagas. Pagrindinė medžiaga naudojama padėklui gali būti folija, stiklas bei polimerinė danga, kuri skirta lankstiems OLED'ams gaminti [7]. Tačiau šiuo metu dažniausiai naudojamas stiklas, kuris pasižymi geromis optinėmis bei mechaninėmis savybėmis, kaip pavyzdžiui, skaidrumu, tvirtumu, lygiu paviršiumi, atsparumu cheminėms medžiagoms bei išoriniam poveikiui. Taip pat padėklo paruošimas turi didelę įtaką OLED fizikinėms savybėms, todėl stiklas privalo būti labai švarus.

Norint gauti kuo geresnėmis savybėmis pasižymintį OLED, anodas kaip ir padėklas turi būti skaidrus, todėl tam naudojamas indžio alavo oksidas (ITO) [8]. Jam būdingas terminis stabilumas, skaidrumas, didelis laidumas ir išlaisvinimo darbas [9].

Taip pat siekiant pagerinti krūvininkų injekciją, galima naudoti tam tikrus organinius skylių arba elektronų injekcijos sluoksnius su žema aukščiausia užpildyta molekulinės orbitalės energijos juosta (HOMO) arba su aukšta žemiausia neužpildyta molekulinės orbitalės energijos juosta (LUMO) [5], [8]. Be to, kad skylių injekcija būtų efektyvi, skylių pernašos sluoksnis turi pasižymėti terminiu stabilumu, geru skylių laidumu ir aukštu jonizaciniu potencialu bei skylių išlaisvinimo darbas turi būti suderintas su anodo išlaisvinimo darbu.

Elektronų pernašai ir emituojančiam sluoksniui dažniausiai naudojama medžiaga – aliuminio tri-(8-hidroksichinolinis) (Alq_3), tinkanti tiek krūvio pernašai, tiek emisijos sluoksnio gaminiui. Toks emituojančio sluoksnio įterpimas į pernašos sluoksnį padeda užtikrinti eksitonų rekombinaciją spinduliniu būdu.

Dar yra elektronus ir skyles blokuojantys sluoksniai. Krūvininkai dėl savo skirtingų ženklų migruoja ir išplinta aplinkiniuose sluoksniuose. Todėl norint išvengti rekombinacijos ir spinduliuavimo ne emisiniame sluoksnyje yra svarbus minimalus sluoksnio storis. Plonas elektronus ir skyles blokuojantis sluoksnis padeda sureguliuoti krūvio pernašą [8].

Katodui naudojami metalai pasižymi žemu elektronų išlaisvinimo darbu, dideliu laidumu bei atsparumu temperatūrai ir išoriniams poveikiams.

1.2. Organinių sluoksnių gamybos būdai

Yra dvi pagrindinės organinių sluoksnių gamybos technologijos: tirpalų liejimas ir vakuuminis garinimas [7].

Organinio junginio liejimas iš tirpalų ant padėklo pasižymi tuo, jog medžiagą reikia ištirpinti tokia tirpiklyje, kuriame ji gerai tirpsta. Toliau vykdomas ištirpintos organinės medžiagos padengimas ant padėklo. Pagrindiniai liejimo būdai yra šie:

- organinės medžiagos pylimas ant padėklo ir laukimas kol tirpiklis išdžius;
- ištirpintos organinės medžiagos lašinimas ant besisukančio padėklo;
- organinės medžiagos užtepimas ant padėklo su mentele;
- organinės medžiagos purškimas ant padėklo.

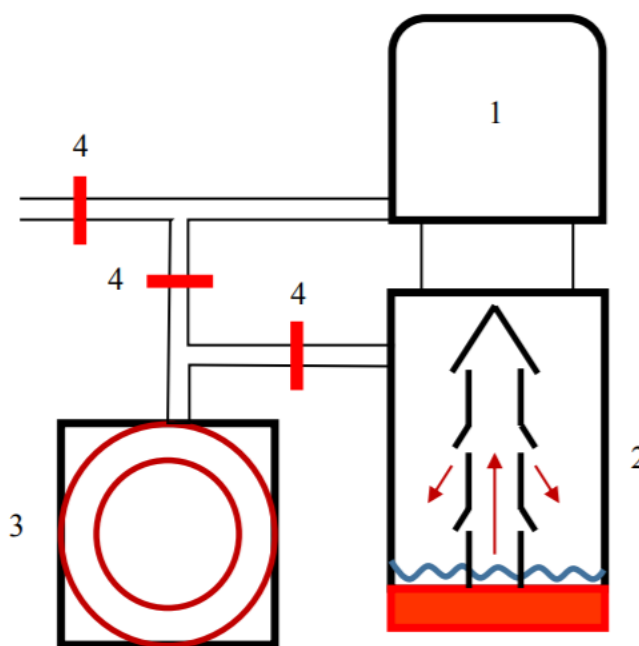
Liejimo technologija yra pigus variantas norint pagaminti didelio ploto organinių medžiagų sluoksnius. Tačiau viena iš šio gamybos metodo trūkumų yra tai, kad ne visos organinės medžiagos tirpsta įprastuose tirpikliuose bei tirpikliui garuojant dalis jo lieka sluoksnyje, su kuriuo lieka ir tirpiklio priemaišų. Priešingu atveju, norint gauti kelis skirtingus sluoksnius, reikia skirtingų tirpiklių, kurie tirpintų tik reikiamą organinę medžiagą, kitaip dengiant antrąjį sluoksnį, tirpiklis pradės tirpdyti pirmąjį, todėl gali susidaryti atskirų medžiagų sluoksnių mišinys [10].

Kita organinių junginių sluoksnių gamybos technologija yra vakuuminis garinimas. Vakuuminio garinimo principinė schema pateikta 1.2 paveiksle.

Pirmiausiai iš vakuuminės kameros (1) rotaciniu siurbliu (3) yra siurbiamas oras. Išsiurbus orą iki tam tikros ribos, įjungiamas siurbimas iš difuzinio siurblio (2). Kadangi difuzinis siurblys yra užpildytas alyva, kuri yra kaitinama, jam reikalingas aušinimas vandeniu. Pasiekus vakuumą iki 10 torr eilės, galima pradėti garinti medžiagas. Rotacinio ir difuzinio siurblio valdymui yra naudojamos sklendės (4) [11].

Prieš pradėdant garinimą, vakuuminio garinimo aparatūra turi būti paruošiama. Pradžioje įranga yra išvaloma acetonu. Organinė medžiaga, kuri bus garinama, specialiu šaukšteliu įdedama į stiklinį tiglą. Tiglis talpinamas į kaitinimo elementą. Tuomet ant specialaus laikiklio dedami paruošti padėklai. Išsiurbus iki tinkamo garinimui vakuumo, įjungiamas tiglio kaitinimas. Pasirenkama tinkama garinimui įtampa, kuri atitinka tam tikrą temperatūrą. Kaitinimo elementas per apytiksliai 10 min įkaista iki pasirinktos temperatūros. Tuomet stebimas garavimo procesas [12].

Garinant medžiagą, priešingai nei liejimo metodu, nereikia naudoti jokių tirpiklių. Garinant kelias medžiagas iš eilės galima formuoti atskirus sluoksnius arba garinant kartu gauti jų mišinius. Pagrindinė garinimo problema atsiranda kaitinat medžiagą, nes ji gali skilti ir užteršti sluoksnį savo skilimo produktais. Kitas trūkumas yra vakuuminės kameros plotas, kuris riboja padėklo plotą [13].



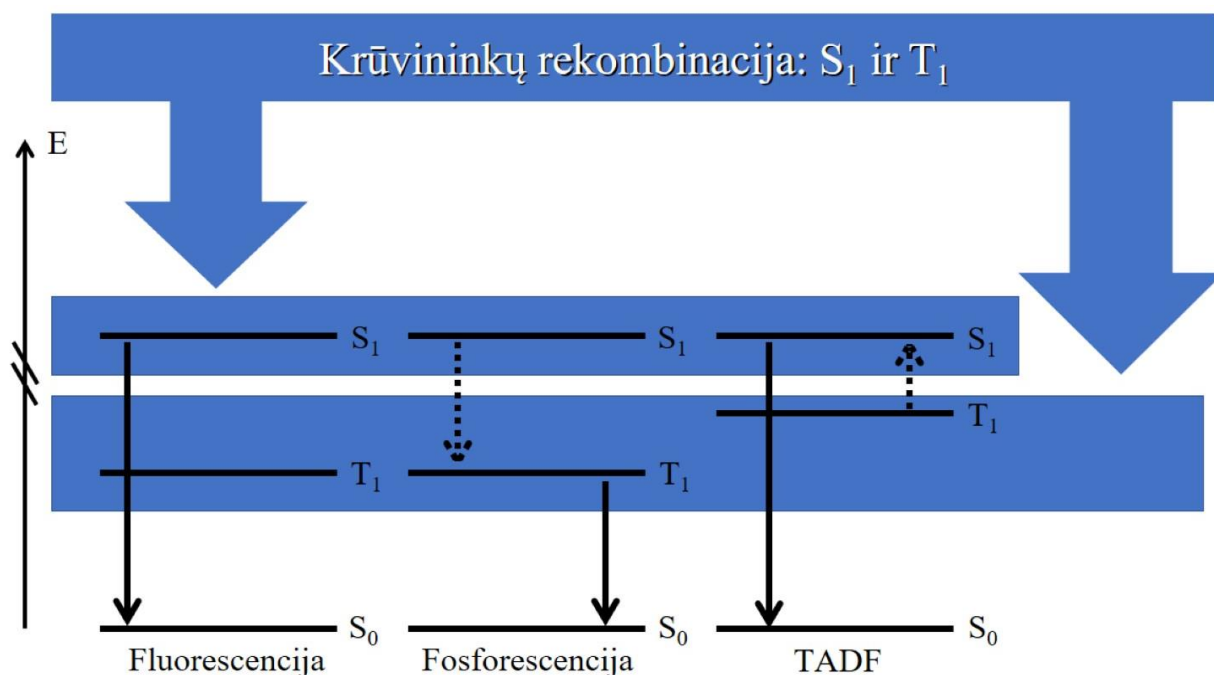
1.2 pav. Vakuuminio garinimo aparatūros principinė schema: 1 – gaubtas, 2 – difuzinis siurblys, 3 – rotacinis siurblys, 4 – sklendės [11]

1.3. OLED'ų funkcinio sluoksnio emisijos mechanizmai

OLED efektyvumas labiausiai priklauso nuo emisinio sluoksnio. Todėl siekiant gauti efektyvesnius prietaisus, daugiausiai tyrinėjami šio funkcinio sluoksnio veikimo principai [14].

Vietoj vienos medžiagos pagrindu sudaryto funkcinio sluoksnio, OLED emisinis sluoksnis sudarytas iš kelių medžiagų, turi sudėtingesnę matricos-emiterio sistemą. Gerai matricai gauti medžiagos turi pasižymėti stabilia sluoksnio morfologija, aukštomis tripletinėmis vertėmis, puikiomis krūvininkų pernašos savybėmis, geru tirpumu tirpikliuose ir aukšta stiklėjimo temperatūra.

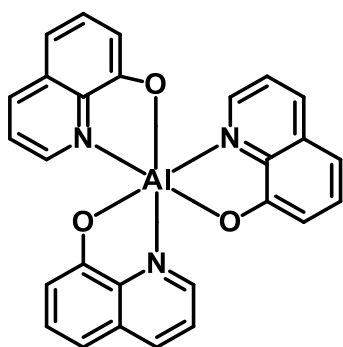
Po krūvininkų rekombinacijos bet kokiame elektroluminescenciniame prietaise susidaro du skirtingi eksitonų tipai: singletiniai eksitonai, kai sužadintos būsenos sukinys $S=0$ ir tripletiniai eksitonai, kai sukinys $S=1$. Siekiant realizuoti efektyvius OLED'us, labai svarbu įgalinti tiek singletinius, tiek tripletinius eksitonus fotonų generavimui. Šiuo metu yra trys pagrindiniai emisijos mechanizmai: fluorescencija, fosforescencija ir taip pat termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija (TADF) [15]. Šių mechanizmų principinė schema pateikta 1.3 paveiksle.



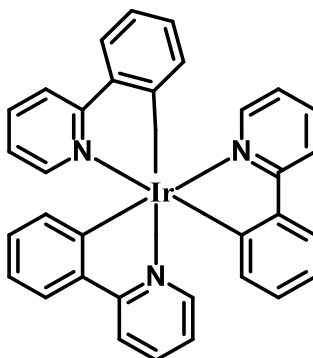
1.3 pav. Fluorescencijos, fosforescencijos ir TADF emisijos palyginimo schema. Ištininės rodyklės rodo emisijos perėjimus, o taškinės rodyklės nurodo konversijos procesus žemyn arba aukštyn (ISC) ir (rISC).
Modifikuota pagal [15]

Fluorescencinės molekulės turi santykinai didelį energetinį skirtumą tarp singletinės (S_1) ir tripletinės (T_1) būsenos. Taip pat šis skirtumas žinomas kaip energijos tarpas tarp singletinių ir tripletinių būsenų $\Delta E_{(S-T)}$. Paprastai tai rodo labai silpną interkombinacinę konversiją (ISC) ir atbulinę interkombinacinę konversiją (rISC), o tai reiškia, kad eksitonų perėjimai iš singletinės būsenos į tripletinę ir priešingai, pagal kvantinę mechaniką yra neįmanomi, todėl šie perėjimai mažai tikėtini. Tas pats būdinga perėjimams tarp T_1 ir S_0 būsenos. Dėl šių apribojimų OLED efektyvumas gali siekti iki 25 % [15]. Puikus pavyzdys fluorescencinio emiterio yra aluminio tri-(8-hidroksichinolinis) (Alq_3), kurio molekulinė struktūra pavaizduota 1.4 paveiksle.

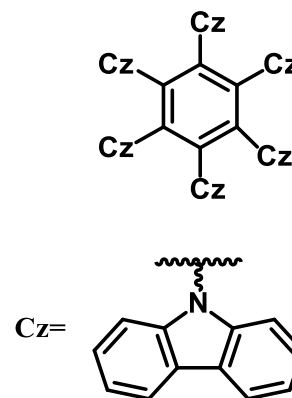
Fosforescencinės molekulės, kaip ir fluorescencinės, turi pakankamai didelį energetinį skirtumą tarp S_1 ir T_1 būsenos. Kita vertus, dėl pereinamųjų sunkiųjų metalų tokių kaip platinos, iridžio bei osmio interkombinacinė konversija yra labai stipri, todėl eksitonų perėjimai tarp T_1 ir S_0 yra įmanomi [15]. Vienas iš efektyvių fosforescencinių emiterių OLED'ams yra tri-(2-fenilpiridinato) iridis (III) ($Irpp_3$), kurio cheminė struktūra vaizduojama 1.4 paveiksle.



Fluorescencinis emiteris Alq₃



Fosforescencinis emiteris Irpp₃



TADF emiteris 4CzIPN

1.4 pav. Alq₃, Irpp₃ ir 4CzIPN molekulių cheminės struktūros

TADF molekulės turi mažą energetinį skirtumą bei vidutinišką ISC ir rISC. Nors perėjimai tarp T₁ ir S₀ nėra galimi, tačiau naudojant atbulinę interkombinacinę konversiją ir jeigu pakankamas kiekis šiluminės energijos, galimas perėjimas iš T₁ ir grįžimas į S₁ būseną, t.y. šio proceso metu tripletiniai eksitonai virsta singletiniais ir gali rekombinuoti spinduliniu būdu. Palyginus TADF su nuostoviąja fluorescencija, sužadintos būsenos gyvavimo trukmė yra ilgesnė [15]. Būdingas TADF emiteris yra tetrakis-N-karbazolilizoftalnitrilas, pavaizduotas 1.4 paveiksle.

1.4. Fluorescenciniai ir fosforescenciniai OLED'ai

Fluorescenciniai emiteriai pirmieji pritaikyti elektroluminescencijai. Tačiau tik 25 % eksitonų gali būti tam panaudoti, kas stipriai riboja OLED efektyvumą [16]. Injektuoti krūvininkai OLED'uose sudaro singletinius ir tripletinius eksitonus santykiu 1:3, o fluorescenciniame emityje spinduliniu būdu rekombinuoja tik singletai, todėl didžioji dalis sukuriama sužadavimo negeneruoja šviesos [17]. Nespindulinį mažą relaksacijos greitį ir efektyvią fluorescenciją užtikrina standi molekulės struktūra, tačiau dėl plokščios struktūros, medžiaga gali kristalizuotis, kas apsunkina jų panaudojimą OLED'uose [16].

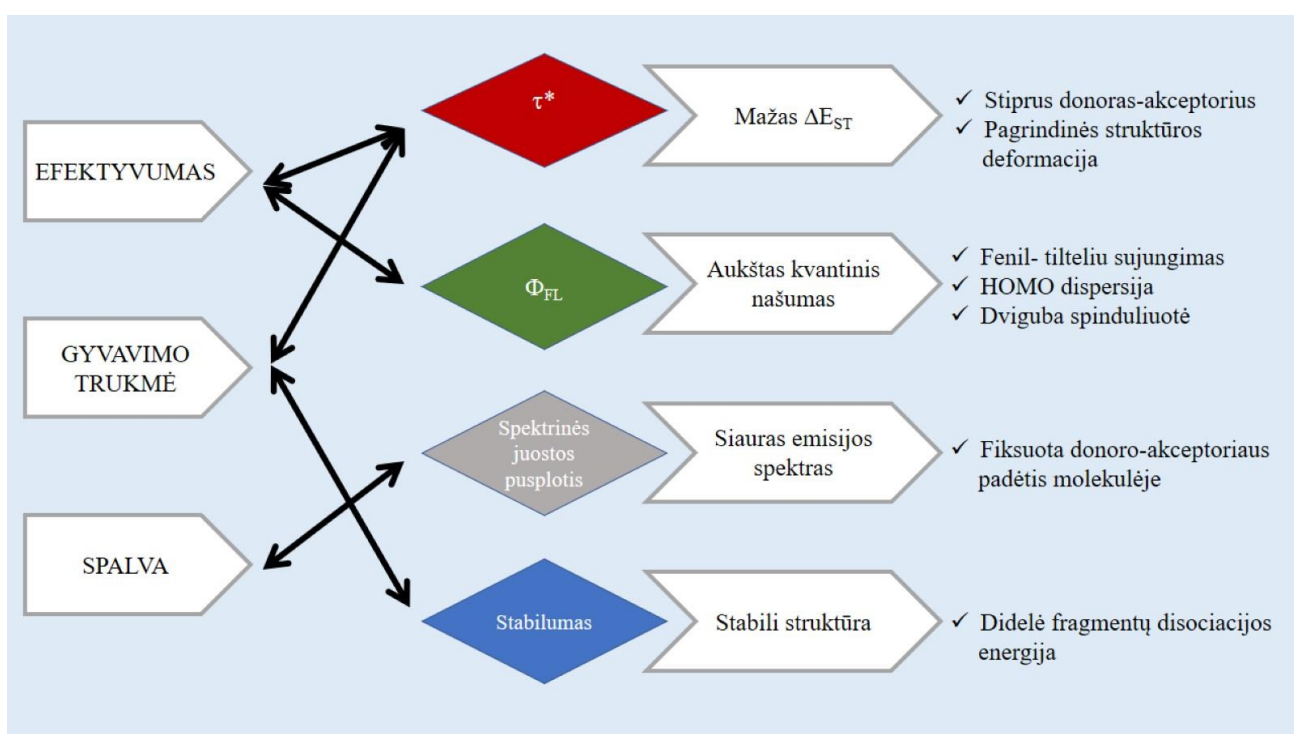
Injektuotų krūvininkų sukinių statistikos problema išsprendta panaudojant fosforescencinius emiterius, kuriuos sunkiųjų žemės metalų ligandų pagrindu. Kadangi fosforescencinės molekulės leidžia padidinti išorinį kvantinį efektyvumą (EQE), todėl šiuo metu sėkmingai naudojamos fosforescencinės molekulės visų spalvų prietaisuose [18].

Nepaisant to, fosforescenciniai emiteriai turi ir tam tikrų problemų. Viena iš problemų yra nepageidaujami gesinimo reiškiniai, o kad to būtų galima išvengti, reikia molekules legiruoti į tinkamą matricą. Be to, dėl per didelės tripletinių eksitonų gyvavimo trukmės, išryškėja našumo kritimas prie didesnių srovių. Apskritai mėlynieji tripletiniai emiteriai trumpiau gyvuoja dėl spinduliuojamų fotonų didesnės energijos, tuomet lengviau nutraukiamos jungtys, jungiančios metalo atomą su organiniu ligandu. Taip pat gana sunku rasti tinkamą matricą mėlyniems emiteriams, nes jie privalo turėti labai didelį skirtumą tarp HOMO ir LUMO energetinių lygmenų. Dėl to, mėlyni OLED paprastai turi prastesnę krūvininkų injekciją į rekombinacinį sluoksnį, kur eksitonai nepakankamai gerai lokalizuojami [17].

1.5. TADF – OLED'ai

Neseniai organiniai termiškai aktyvios uždelstosios fluorescencijos (TADF) emiteriai susilaukė didelio dėmesio dėl to, jog gali realizuoti teorinį 100 % vidinį kvantinį efektyvumą. Nuo to laiko, kada pristatytas TADF prietaisas, kurio išorinis kvantinis efektyvumas siekia 20 %, atsirado gana nemažai TADF emiterių. Neseniai pristatyti mėlynos, žalios ir raudonos spalvos TADF emiteriai, kurių kiekvieno atskirai išorinis kvantinis efektyvumas – 37 %, 30 % ir 18 %. Todėl fosforescenciniai OLED'ai gali būti sėkmingai pakeisti į TADF – OLED'us [19].

TADF emiteriai sukurti, nes pasižymi mažu skirtumu tarp energetinių lygmenų (ΔE_{ST}) ir aukštomis fluorescencijos kvantinėmis išieigomis (Φ_{FL}), kurios susijusios su šviesą skleidžiančiomis savybėmis. Kiti du parametrai atitinkantys reikalavimus: emisijos spektrinės juostos pusplotis ir medžiagų stabilumas. Kadangi šie parametrai susiję vienas su kitu, TADF emiteriai sukurti, kad būtų galima optimizuoti parametrus tuo pačiu metu veikiant ir kitiems veiksniams. Daugelis tyrimų parodo, kad donoro-akceptoriaus struktūra yra vienas iš geriausių variantų kurti TADF emiterius. Dabartiniai emiteriai yra sukurti, remiantis donoro-akceptoriaus modeliu, su dideliu erdviniu HOMO ir LUMO orbitalių atskyrimu. Tačiau paprasta donoro-akceptoriaus pagrindu sudaryta molekulinė struktūra dėl elektronų perdavimo gali sudaryti platų šviesos emisijos spektrą ir dėl cheminės struktūros nestabilumo sutrumpinti gyvavimo trukmę. Platus emisijos spektras yra susijęs su prietaiso spalvos grynumu, o nestabili molekulinė struktūra asocijuojasi su prietaisų veikimo ilgaamžiškumu [19]. Schema, vaizduojanti ryšį tarp medžiagų parametrų, prietaiso charakteristikų ir medžiagų struktūros, pateikta 1.5 paveiksle.



1.5 pav. Schema, vaizduojanti ryšį tarp medžiagų parametrų, prietaiso charakteristikų ir medžiagų struktūros. Modifikuota pagal [19]

TADF emisija gali pasižymėti ne tik vienas junginys, bet ir jų mišiniai. Kelių junginių sluoksniai sudaro eksipleksus. Eksipleksas – tai sužadintoje būsenoje susidarantis šviesą skleidžiantis arba

emituojantis kompleksas. Sužadintas krūvio pernašos kompleksas susidaro tarp sužadinto donoro molekulės ir akceptorius arba tarp donoro ir sužadinto akceptorius molekulės [20] (1.6 pav.).

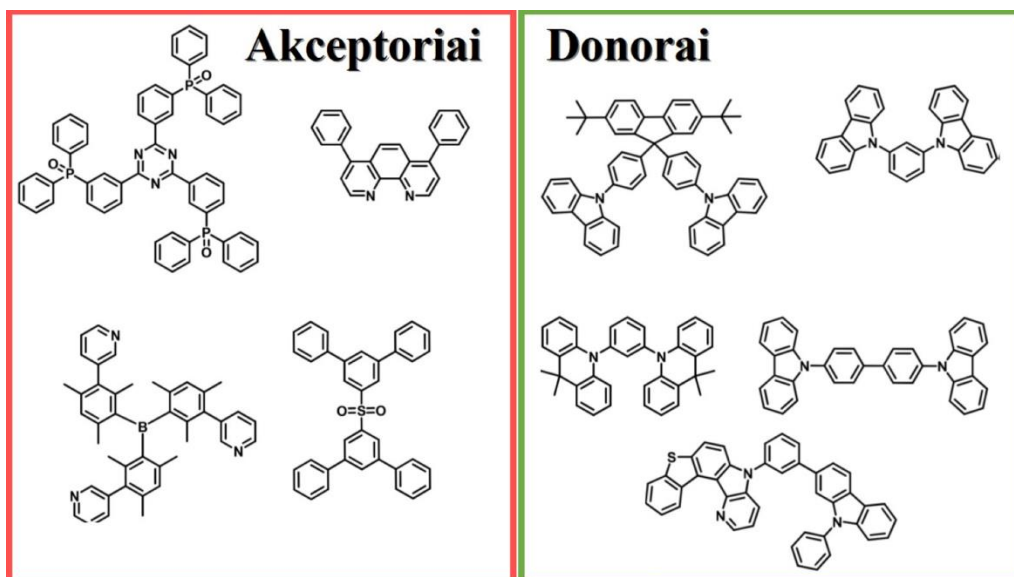


1.6 pav. Eksiplekso susidarymas, sąveikaujant donorui ir akceptoriumi

Pradėjus eksipleksus naudoti prietaiso emisiniame sluoksnyje, OLED efektyvumas žymiai padidėjo [21]. Pagrindinė mokslininkų susidomėjimo priežastis yra lengvas eksipleksų gavimas bei emisijos nustatymas. Sužadintoje būsenoje donoro-akceptorius kompleksą galima pastebėti net ir koncentruotame tirpale, tačiau siekiant eksipleksus pritaikyti OLED'ams, dažniausiai naudojami kietos būsenos mišiniai tyrimams atlikti. Eksipleksas gaunamas maišant du komponentus vieną su kitu, todėl vieną donoro-akceptorius junginį galima gauti per kelias sekundes. Naudojant vieną donorą (arba akceptoriumi) ir maišant jį su keliais skirtingais, elektroniniu giminingumu pasižyminčiais akceptoriumi (donorais), galima gauti įvairių spalvų emisijas.

Eksipleksų pranašumas OLED'uose yra toks, kad keičiant donoro ir akceptorius santykį, tuo pačiu galima keisti skylių ir elektronų transportavimo sluoksnių savybes [22]. Skirtingai nuo gryną TADF medžiagų, eksiplekso sistema gali lengviau įgyvendinti mažą energetinių lygmenų skirtumą bei pagerinti elektronų ir skylių mainus tarp dviejų skirtingų molekulių. Todėl eksiplekso pagrindu pagaminti OLED'ai turi galimybę maksimaliai padidinti TADF indėlį ir pasiekti teorinį 100 % vidinį kvantinį efektyvumą [23].

Taip pat eksiplekso sistemos gamybai labai svarbu parinkti tinkamas donoro ir akceptorius molekules, kurios pasižymėtų nesudėtinga sinteze ir struktūra. Keletas gerai žinomų akceptoriumi, naudojamų eksipleksų formavimui, yra oksidiazolas, triazinas, difenilfosfino oksidai ir kiti [23]. Kaip donorais dažniausiai yra karbazolo, fentiazino, fenoksazino, akridino fragmentus turintys junginiai [24]. Donorų ir akceptoriumi molekulių cheminės struktūros pavyzdžiai pateikti 1.7 paveiksle.



1.7 pav. Donorų ir akceptorių molekulių struktūros pavyzdžiai eksiplekso gamybai

1.6. Elektroaktyvūs organiniai emiteriai

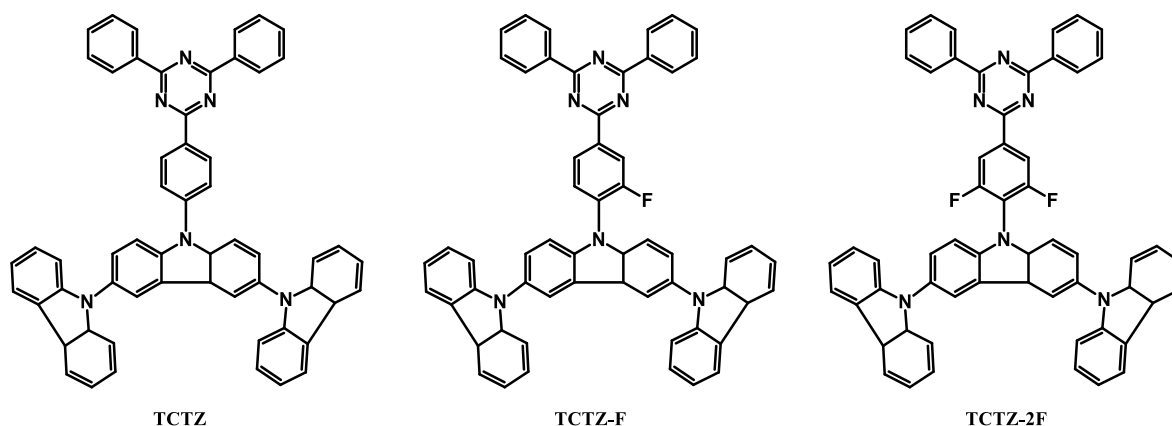
Siekiant pagaminti didesnio našumo prietaisus, svarbu pasirinkti tinkamas elektroaktyvias organines medžiagas, naudojamas OLED'ų funkciniam sluoksnyje. Šiuo metu optoelektronikoje plačiai naudojamos yra TADF medžiagos, kurios sudarytos donoro-akceptoriaus (D-A) pagrindu. Taip pat neseniai atrasta donoro-tiltelio-akceptoriaus sistema (D- π -A) pritaikoma kaip efektyvi sistema kuriant TADF medžiagas. Apskritai TADF organiniai junginiai pasižymi lanksčia molekuline struktūra. Todėl norint gauti kuo mažesnę energetinių lygmenų skirtumą, reikia atsižvelgti į pakaitų išsidėstymą molekulėje. Didinant dvisienį kampą tarp donorinių ir akceptorinių darinių sumažėja singletinis-tripletinis tarpas, kas labai aktualu prietaiso gyvavimo trukmei prailginti [25], [26].

Efektyviems TADF emiteriams gauti plačiai naudojami kaip akceptoriai junginiai su ciano (CN) grupe. Ciano grupę turinčiam junginiui būdinga stiprus elektronų prijungimas, todėl gali sukurti labai efektyvius mėlynos spalvos TADF emiterius su silpnu donoru. Be to, dėl stabilaus CN- grupės trigubo ryšio ir aromatinio žiedo, emiteriai paprastai pasižymi ilgaamžiškumu. Pirmą kartą ciano pagrindu sukurtas TADF emiteris, naudojant donora karbazolo darinį, pasižymėjo mažu ΔE_{ST} (0,09 eV), žydros spalvos OLED išorinis kvantinis efektyvumas siekė 8 % [1].

Tačiau gana neseniai TADF medžiagoms kurti pradėti naudoti kaip akceptoriai fluorinti organiniai junginiai. Fluoro jungimasis į molekulės grandinę yra vienas iš naujų junginių struktūros kūrimo metodų optoelektronikoje. Įvairios fluorintos medžiagos sintetamos, siekiant realizuoti pakaitų poveikį elektroninėms struktūroms ir kristalizacijai. Molekulėje elektroneigiami fluoro atomo radikalai traukia elektronus, stabilizuodami HOMO ir LUMO molekulės orbitales, palengvindami elektronų transportavimą. Pavyzdžiui, yra įrodyta, jog perfluorinimas yra efektyvus būdas ambipolinius junginius (puslaidininkus) paversti iš p- tipo į n- tipą arba gerokai sumažinti neužimtos molekulinės orbitalės (LUMO) energijos lygį. Taip pat šie junginiai pasižymi hidrofobiškumu, kurio dėka prietaisai yra stabilesni oro aplinkoje. Nepaisant to, nauji tyrimai rodo, kad dėl intramolekulinių reakcijų, fluoro atomą turintys akceptoriai, gali sudaryti standžią ir plokščią struktūrą, reguliuoti medžiagos tirpumą ir pakeisti grandinės struktūros išsidėstymą. Todėl konjuguoto junginio

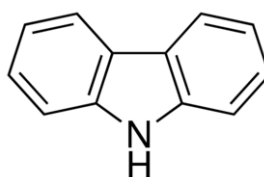
pagrindinės grandinės konformacija yra naudinga suprasti krūvio pernašos mechanizmus, suteikiant naujas racionalias struktūros idėjas, medžiagoms, pasižyminčiomis aukštu elektronų judriu. Šiuo atveju svarbu, kad fluoro pakaitų padėtis yra vienas iš faktorių lemiantis molekulės konformaciją [27].

Literatūroje paskelbti susintetinti du TADF emiteriai (**TCTZ-F**, **TCTZ-2F**), kurių savybės lyginamos su junginiu, neturinčiu fluoro atomo (**TCTZ**) [28]. Šios trys medžiagos skiriasi tik fluoro atomų skaičiumi. Nustatyta, kad fluoru pakeistas fenileno tiltelis gali padidinti pasukimo kampą ir sumažinti energetinių lygmenų skirtumą. Iš gautų rezultatų matyti, kad žemesnėmis ΔE_{ST} vertėmis pasižymi junginys **TCTZ-2F**, kuris turi du fluoro atomus (0,055 eV), šiek tiek aukštesnėmis **TCTZ-F** (0,082 eV). Junginio **TCTZ** ΔE_{ST} reikšmė yra didžiausia (0,148 eV), kas nebūdinga TADF emiteriams. Atitinkamai didžiausia kvantine išeiga taip pat pasižymi **TCTZ-2F** (29,43 %), o mažiausia **TCTZ** (19,92 %). Taigi akivaizdu, kad fluorinti organiniai dariniai, lyginant su ciano grupę turinčiais junginiais, gali būti vienas iš sprendimų kaip pagerinti OLED'ų efektyvumą ir prailginti gyvavimo trukmę. **TCTZ**, **TCTZ-F** ir **TCTZ-2F** cheminės struktūros pateiktos 1.8 paveiksle.



1.8 pav. Junginių **TCTZ**, **TCTZ-F** ir **TCTZ-2F** cheminės struktūros

Kaip donoras TADF medžiagoms gauti neretai naudojamas karbazolas ir jo dariniai. Dėl aromatinės bifenilo struktūros karbazolo junginiai turi didelį energijos tarpą pagrindinėje grandinėje, pasižymi efektyvia elektroluinescencija, kuri siejama su aukštu skylių judriu. Būtent dėl to karbazolo junginiai pasirodė kaip tinkamos konjuguotos sistemos OLED'ams. Paprastai karbazolo junginiai prietaisams naudojami kaip mėlynos spalvos šviesą skleidžiančios, skylės transportuojančios medžiagos ir kaip matrica emisiniame sluoksnyje [29]. Karbazolo cheminė struktūra pateikta 1.9 paveiksle.

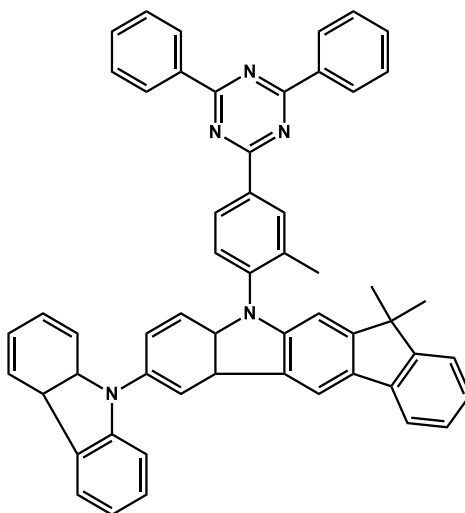


1.9 pav. Karbazolo cheminė struktūra

Karbazolo ir jo darinių privalumus galima išskirti į kelis aspektus:

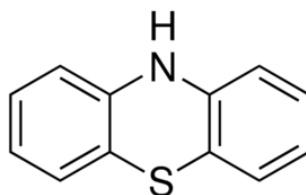
- kaip pagrindinė medžiaga gana pigi;
- prie azoto atomo gali būti lengvai prijungiami pakaitai, nepakenkiant sterinio tipo sąveikai;
- karbazolo dariniai gali turėti pakaitus skirtingose padėtyse;
- karbazolo pilna aromatinė konfigūracija užtikrina cheminį ir terminį stabilumą [30].

Neseniai paskelbta, kad sujungus karbazolo darinį (**DCF**) su akceptoriumi (**TRZ**) į vieną molekulę, gautas emiteris (**TRZ-DCF**), kuris pasižymi akivaizdžiomis TADF charakteristikomis: mažu energetinių lygmenų skirtumu (0,22 eV) ir santykinai didele fluorescencijos kvantine išeiga (84 %) [31]. Todėl karbazolas ir jo dariniai turi tinkamų donorinių savybių, kurios pritaikomos efektyviems TADF emiteriams gauti. **TRZ-DCF** molekulos cheminė struktūra pateikta 1.10 paveiksle.



1.10 pav. **TRZ-DCF** cheminė struktūra

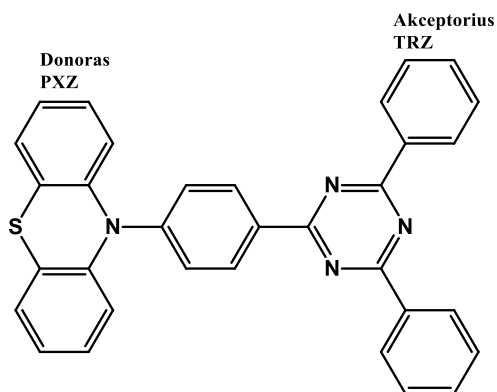
OLED'ų funkcinio sluoksnio formavimui, kaip donorinė medžiaga, gali būti naudojamas fentiazinas ir jo dariniai. Fentiazino molekulos cheminė struktūra pateikta 1.11 paveiksle.



1.11 pav. Fentiazino cheminė struktūra

Fentiazino junginiai kaip donoras su akceptoriumi sudaro gana didelį pasukimo kampą, dėl kurio susidaro mažas energetinių lygmenų skirtumas. Todėl fentiazinas ir jo dariniai yra tinkami sudaryti TADF medžiagas. Kaip pavyzdžiui, prieš kelerius metus aprašytas **PXZ-TRZ** (1.12 pav.) tipo TADF emiteris, kur donoras yra fentiazinas (**PXZ**), o akceptorius 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazinas (**TRZ**). **PXZ-TRZ** turi gana didelį pasukimo kampą tarp **PXZ** ir **TRZ** fragmentų [32]. Dėl didelio pasukimo kampo pasireiškia efektyvus HOMO ir LUMO atskyrimas ir taip susidaro mažas ΔE_{ST} (0,18 eV). Todėl **PXZ-TRZ** pagrindinis TADF medžiagų modelis, kuris pasižymi plačiu absorbcijos ar emisijos spektru dėl susuktos intramolekulinės krūvio pernašos sąveikos (ICT) ir teigiamo solvatochromijos

efekto. Taigi, fentiazino šešianario žiedo įvedimas į D-A sistemą, veiksmingas sudaryti TADF medžiagas.



1.12 pav. PXZ-TRZ cheminė struktūra

1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Tinkamų elektroaktyvių organinių junginių parinkimas ir panaudojimas OLED'uose yra vis dar labai aktuali tema. Siekiant gauti prietaisą, kuris pasižymėtų dideliu efektyvumu ir ilgaamžiškumu, susintetintos medžiagos turi atitikti tam tikrus reikalavimus. Iš literatūros apžvalgos galima matyti, fentiazino ir karbazolo dariniai pasižymi geromis donorinėmis savybėmis. Dėl to kaip donoriai sintezei parinkti fentiazinil- ir karbazolilfragmentus turintys dariniai. Kaip akceptorius pasirinktas trifluorfenilfragmentas, kuris kol kas nėra plačiai tyrinėtas. Fluorinti junginiai gali sudaryti standžią ir plokščią struktūrą, reguliuoti medžiagos tirpumą ir pakeisti grandinės struktūros išsidėstymą. Siekiant išsiaiškinti naujų junginių tinkamumą OLED'ams, reikia nustatyti jų spinduliavimo prigimtį ir efektyvumą, krūvininkų pernašos savybes bei cheminį ir terminį stabilumą.

2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Naudotos medžiagos

1,2-Dichlorbenzenas (TCI Chemicals), C₆H₄Cl₂, 98 %.

18-Kraun-6-eteris (Aldrich), C₁₂H₂₄O₆, 99 %.

1-Brom-3,5-difluorbenzenas (Aldrich) C₆H₃BrF₂, 98 %

1-Brom-3-jodbenzenas (TCI Europe), C₆H₄BrI, 97 %

2,4,6-Trifluorfenilboro rūgštis (Aldrich) C₆H₄BF₃O₂, 97 %.

2,4,6-Trifluorjodbenzenas (Fluorochem), C₆H₂F₃I, 98 %.

Bis(trifenilfosfino)paladžio (II) chloridas (Aldrich), Pd(PPh₃)₂Cl₂, 98 %.

Cezio karbonatas (Aldrich), Cs₂CO₃, 90 %.

Chloroformas (Chempur), CHCl₃, 99 %.

Dichlormetanas (DCM) (Eurochemicals), CH₂Cl₂, 99 %.

Dimetilformamidas (DMF) (Eurochemicals), C₃H₇NO,

Etilacetatas (Penta), C₄H₈O₂, 99,4 %.

I-propanolis (Aldrich), C₃H₈O, 99 %.

Kalio hidroksidas (Eurochemicals), KOH, 85 %.

Kalio karbonatas (Eurochemicals), K₂CO₃, 90 %.

Metanolis (Penta), CH₄O, 99 %.

Natrio sulfatas (Eurochemicals), Na₂SO₄, 99 %.

Natrio tret-butoksidas (Aldrich), C₄H₉NaO, 97 %.

Paladžio (0) tetrakis(trifenilfosfinas) (Aldrich), Pd(PPh₃)₄, 99 %.

Tetrahidrofuranas (THF) (Eurochemicals), C₄H₈O, 99 %.

Toluenas (Penta), C₇H₈, 99 %.

Vario (II) chloridas (Aldrich), CuCl₂, 90 %.

Varis (Aldrich), Cu, 99 %.

2.1.2. Tyrimų atlikimo metodikos

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (^1HBM R)

Magnetinio protonų rezonanso spektrai užrašyti su Varian Unity Inova (300 MHz) spektrometru. Spektro skalė δ sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS). Spektrinė analizė atlikta deuterinto chloroformo (CDCl_3) tirpaluose. Matavimus atliko KTU Organinės katedros tyrėja.

Masių spektrometrija (MS)

Junginių masės spektrai užrašyti Bruker maxis 4G masės spektrometru (jonizacija 20 eV elektronų srautu).

Ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/VIS)

Junginių tetrahidrofurano tirpalų (10^{-4} M koncentracijos) sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse buvo užrašyti Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometru.

Spektrų registracijos greitis 2 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d=1$ mm. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

Fluorescencinė spektroskopija (FL)

Junginių tetrahidrofurano tirpalų (10^{-4} M koncentracijos) fluorescencijos spektrai buvo rašomi Perkin Elmer LS 55 spektrofotometru kambario temperatūroje. Spektro registracijos greitis 1 nm/s.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Medžiagų šiluminiai virsmai tirti azoto aplinkoje Perkin Elmer DSC 8500 diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru. Kaitinimo ir šaldymo greitis 10 °C/min. Matavimus atliko KTU Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėja.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Termogravimetrinė analizė atlikta Perkin Elmer TGA 4000 aparatu azoto aplinkoje, kaitinant 20 °C/min greičiu. Matavimus atliko KTU Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėja.

Lydomosi temperatūros nustatymas

Medžiagų lydomosi temperatūros buvo nustatytos Electrothermal MEL-TEMP aparatu. Kaitinimo greitis 1 °C/min.

Ciklinė voltamperometrija (CV)

Matavimai buvo atlikti trijų elektrodų celėje Autolab Type III potenciostatu, naudojant darbinį platinos elektrodą. Bandymams naudotas $0,5$ M tetrabutilamonio fosfatas ir tirpalas dichlormetanas kambario temperatūroje, skenavimo greitis 50 mV/s. Potencialai matuoti sidabro lyginamojo elektrodo atžvilgiu. Kalibracija atlikta standartinė ferocenas/feroceno katijonas (Fc/Fc^+) redokso sistema [33]. Tiriamų bandinių jonizacijos potencialų (IP_{CV}) vertės apskaičiuotos pagal formulę (1):

$$\text{IP}_{\text{CV}} = E_{\text{ox vs. Fc}} + 4,8 \text{ eV}; \quad (1)$$

čia $E_{\text{ox vs. Fc}}$ – yra medžiagos oksidacijos potencialas feroceno atžvilgiu [34].

Fotoelektronų emisijos spektrometrija

Gautų junginių sluoksnių jonizacijos potencialams (IP_{EP}) nustatyti buvo naudojama fotoelektronų emisijos spektrometrija [35], [36]. Fotoelektronų emisijos spektrų registravimui sluoksniai buvo ruošiami liejant, chloroformo tirpale ištirpintą medžiagą, ant švaraus padėklo. 300 V neigiama įtampa buvo tiekama į mėginio substratą. Bandinių apšvietimui monochromatine šviesa buvo naudojama UV deuterio šviesos šaltinis ASBN-D130-CM ir CM110 1/8 m monochromatorius.

Krūvininkų dreifinio judrio nustatymas

Dažniausiai krūvininkų dreifinis judris nustatomas lėkio trukmės metodu, todėl kad organiniuose puslaidininkuose krūvininkų judriai yra maži. Bandiniai matavimams buvo ruošiami liejant tetrahidrofurano tirpalus. Pagrindas buvo aliuminio plokštelė, padengta plonu poliesterio sluoksniu. Norint išvengti kristalizacijos, po tirpalo liejimo, pavyzdžių sluoksniai buvo džiovinami kambario temperatūroje keletą valandų. Paruoštų bandinių storis buvo 2,4 μm .

Dreifinis judris (μ_s) nustatytas elektrofotografiniu lėkio trukmės metodu [37], [38]. Elektrinis laukas bandinyje sudaromas nusodinant vainikiniu išlydžiu sukurtus jonus. Krūviai generuojami sluoksnio paviršiuje, apšviečiant 337 nm bangos ilgio impulsais, kuriuos skleidžia lazeris. Apšviečiant impulsu, sluoksnio paviršiaus potencialas didėja jam gaunant 1–5 % pirminio potencialo prieš apšvietimą. Prijungiamas talpinis zondas elektrometro dažniui padidinti matuojant potencialo augimą dU/dt . Perdavimo laikas t_t tiriamos medžiagos su transportuojančia medžiaga yra nustatomos iš kreivės užsilenkimo dU/dt perėjime dviguboje skalėje. Kitais atvejais perėjimo srovės sklaida yra didesnė ir naudojama log-log skalė. Laidumo judris yra skaičiuojamas pagal formulę (2):

$$\mu = d^2 / U_0 t_t; \quad (2)$$

čia d – sluoksnio storis, U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

Matavimus atliko KTU Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjas.

OLED'ų formavimas

Elektroluminescencijos (EL) spektrai buvo matuojami naudojant Avantes AvaSpec-2048XL spektrometrą. OLED'ų organiniai ir metalo sluoksniai ruošiami vakuuminio garinimo būdu ant švaraus stiklo pagrindo, esant 2×10^{-6} mBar vakuumui. Naudojama įranga sluoksniams garinti buvo MB EcoVap4G [39]. Tankio-įtampos ir skaisčio-įtampos matavimai buvo atlikti vienu metu naudojant kalibruotą PH100-Si-HA-D0 fotodiodą, Keithley 6517B elektrometrą, Keithley 2400C šaltinio matavimo prietaisą ir detektorių 11S-LINK. Visi elektroluminescenciniai tyrimai buvo atlikti ore kambario temperatūroje. Prietaiso maksimalus srovės (η_c , Cd/A) ir galios (η_p , lm/W) efektyvumas bei išorinis kvantinis efektyvumas (EQE, %) apskaičiuojami atitinkamai pagal šias formules (3), (4) ir (5):

$$\eta_c = \frac{L}{j}; \quad (3)$$

$$\eta_p = \frac{\pi \cdot L}{j \cdot U}; \quad (4)$$

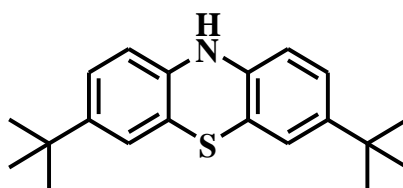
$$EQE = \frac{5000}{(hv) \cdot f(\lambda)}; \quad (5)$$

čia L – skaistis; j – srovės tankis; U – įtampa; hv – emisijos fotono energija; $f(\lambda)$ – liuminescencijos „suvokimo“ funkcija, kuri apibūdina, kaip žmogaus akys skirtingai supranta skirtingų spalvų švytėjimo intensyvumą.

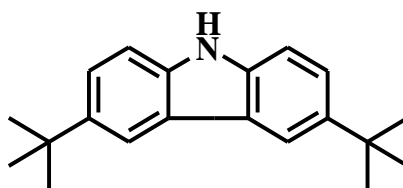
Prietaisus pagamino ir matavimus atliko KTU Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjas.

Reakcijų eiga ir produktų grynumas buvo sekamas plonasluoksnės chromatografijos metodu, naudojant ALUGRAM SIL G/UV254 plokšteles.

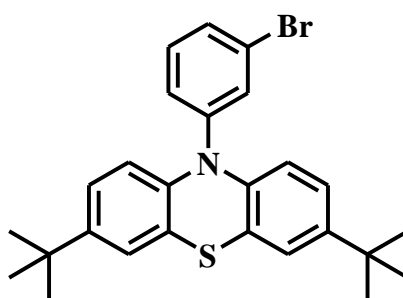
2.1.3. Eksperimentų metodikos



3,7-Di-tert-butylfentiazinas (3,7DtF) susintetintas pagal žinomą metodiką iš **3,7-di-tert-butyl-10H-fentiazino** [40].



3,6-Di-tert-butylkarbazolas (3,6DtK) gautas pagal literatūroje pateiktą metodiką iš **3,6-di-tert-butyl-9H-karbazolo** [41].

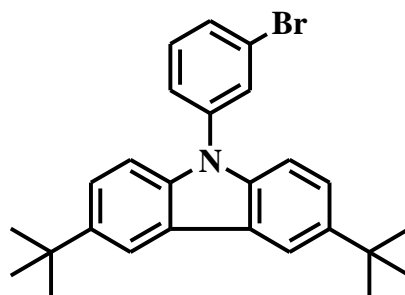


10-(3-Bromfenil)-3,7-di-tert-butylfentiazinas (3BrF)

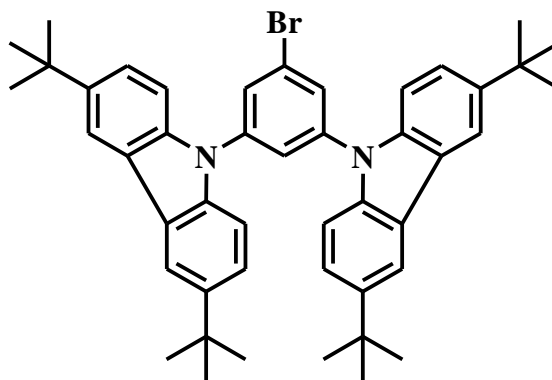
1,2 g (0,00384 mol) **3,7DtF** ir 4,06 g (0,0164 mol) 18-kraun-6-eterio ištirpinama 1,2 dichlorbenzene (~18 ml) kambario temperatūroje. Prileidus azoto dujų, pakėlus temperatūrą iki 100 °C, įpilamas 0,65 ml (0,005 mol) 1-brom-3-jodbenzenas, suberiamas 2,27 g (0,0384 mol) varis bei 2,64 g (0,048 mol) kalio karbonatas. Kaitinama 180 °C temperatūroje, 24 h. Po reakcijos mišinys atvėsinaamas, filtruojamas pro stiklinį filtrą su silikageliu bei plaunamas su chloroformu. Vėliau nudistiliuojamas

tirpiklis ir medžiaga gryninama kristalizacijos metodu, naudojant tirpiklį metanolio ir dichlormetano mišinį. Gauta šviesiai ruda medžiaga. Išeiga 95 % (1,707 g). MM=465,11 g/mol, $C_{26}H_{28}BrNS$.

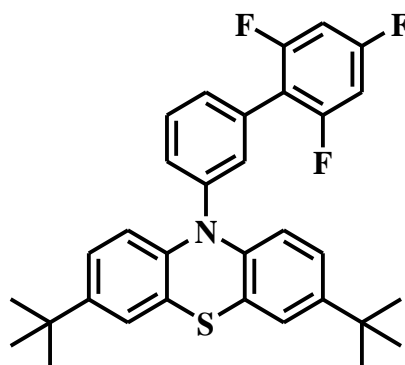
1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ , m.d. 7,71–7,60 (m, 1H), 7,42 (d, $J=6,8$ Hz, 2H), 7,36–7,23 (m, 1H), 7,11–6,97 (m, 2H), 6,88 (d, $J=2,2$ Hz, 2H), 6,25 (d, $J=8,5$ Hz, 2H), 1,37–0,98 (m, 18H).



9-(3-Bromfenil)-3,6-di-tret-butylkarbazolas (3BrK) buvo gautas pagal literatūroje pateiktą metodiką, naudojant pradinę medžiagą **3,6DtK** [42].



9,9'-(5-Brom-1,3-fenilen)bis[3,6-di-tret-butylkarbazolas] (9BrK) gautas pagal literatūroje pateiktą metodiką [43].



10-(2,4,6-Trifluor-[1,1'-bifenil]-3'-il)-3,7-di-tret-butylfentiazinas (1)

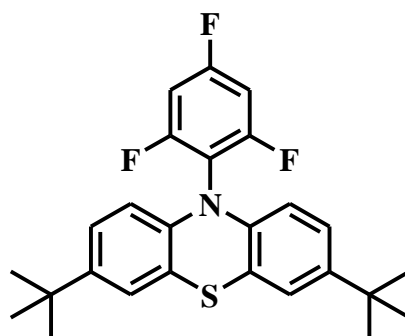
1 g (0,0022 mol) **3BrF** ir 0,57 g (0,0032 mol) 2,4,6-trifluorfenilboro rūgštis tirpinama ~20 ml tetrahidrofurano ir ~3 ml vandens mišinyje. Tada vykdomos 3 degazavimo etapai, kurio metu pašalinamas oras bei tiekiamos azoto dujos. Po degazavimo suberiamas 1,2 g (0,021 mol) kalio

hidroksidas bei katalitinis kiekis bis(trifenilfosfino)paladžio (II) chloridas. Kaitinama 70 °C temperatūroje, 24 h. Po reakcijos mišinys ekstrahuojamas 2 kartus chloroformo ir vandens mišiniu. Gryninta kolonėlinės chromatografijos metodu naudojant eliuentą heksaną. Gauta šviesiai geltona medžiaga. $T_{lyd.}=118\text{ }^{\circ}\text{C}$. Išeiga 18 % (0,061 g). $MM=517,21\text{ g/mol}$, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{NS}$.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3) δ , m.d. 7.49 (d, $J=6,4\text{ Hz}$, 3H), 7.36 (d, $J=7,9\text{ Hz}$, 3H), 7.14–6.93 (m, 6H), 1.20 (d, $J=2,5\text{ Hz}$, 18H).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3) δ , m.d. 162, 160, 159, 130, 127, 116, 100, 36, 35, 33, 32, 31, 30, 29, 28, 26, 23, 21.

MS(APCI⁺, 20 V), $m/z=517$.



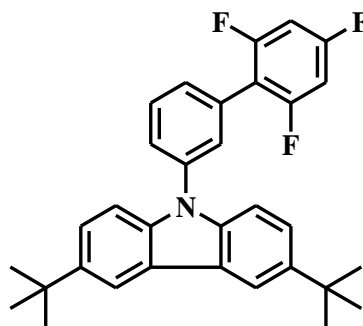
10-(2,4,6-Trifluorfenil)-3,7-di-tret-butylfentiazinas (2)

0,5 g (0,0016 mol) **3,7DtF** ištirpinamas propan-2-olyje, įberiamas katalitinis kiekis vario (II) chlorido, 0,34 g (0,0019 mol) 2,4,6-trifluorfenilboro rūgšties ir 0,54 g (0,0048 mol) natrio tret-butoksido. Kaitinama *i*-propanolio virimo temperatūroje 24 h. Po reakcijos vykdomas ekstrahavimas su chloroformu ir vandens mišiniu. Gryninta kolonėlinės chromatografijos metodu naudojant eliuentą heksaną. Gauta šviesiai ruda amorfinė medžiaga. Išeiga 20 % (0,142 g). $MM=441,17\text{ g/mol}$, $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{NS}$.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3) δ , m.d. 7,03 (d, $J=6,5\text{ Hz}$, 2H), 6,93–6,80 (m, 4H), 6,26 (d, $J=8,4\text{ Hz}$, 2H), 1,17 (t, $J=8,9\text{ Hz}$, 18H).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3) δ , m.d. 146, 140, 138, 125, 124, 123, 122, 116, 115, 114, 34, 31.

MS(APCI⁺, 20 V), $m/z=443$.



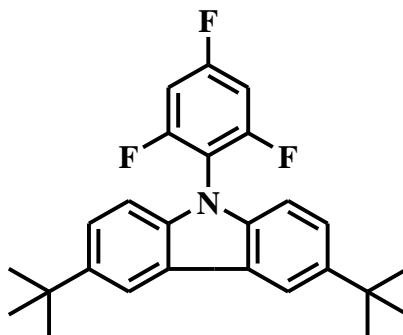
9-(2,4,6-Trifluor-[1,1'-bifenil]-3'-il)-3,6-di-tret-butylkarbazolas (3)

0,55 g (0,0012 mol) **3BrK** tirpinamas ~ 8 ml toluene ir ~ 1,6 ml vandens mišinyje. Taip pat įberiama 0,28 g (0,0016 mol) 2,4,6-trifluorfenilboro rūgštis bei 0,81 g (0,0025 mol) cezio karbonato. Pašalinus orą ir leidžiant azoto dujas, suberiamas 0,071 g (0,0621 mmol) paladžio (0) tetrakis(trifenilfosfinas). Kaitinama 75 °C temperatūroje, 24 h. Vėliau mišinys ekstrahuojamas naudojant chloroformo ir vandens mišinį. Gryninta kolonėlinės chromatografijos metodu naudojant eliuentą heksaną. Gauti balti kristalai. $T_{lyd.}=133$ °C. Išėiga =37 % (0,213 g). MM=485,17 g/mol, **C₃₂H₃₀F₃N**.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ, m.d. 8,06 (d, $J=5,0$ Hz, 2H), 7,66 (s, 2H), 7,60–7,32 (m, 6H), 7,27 (d, $J=8,6$ Hz, 2H), 1,39 (s, 18H).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ, m.d. 143, 142, 139, 138, 131, 130, 129, 126, 124, 123, 116, 109, 77, 76, 34, 32, 30.

MS(APCI⁺, 20 V), m/z=486.



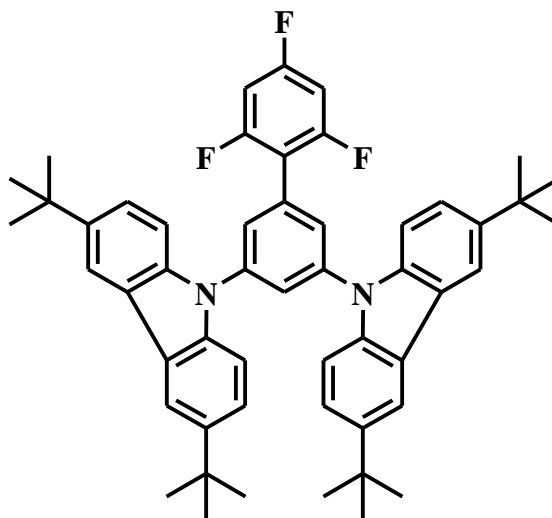
9-(2,4,6-Trifluorfenil)-3,6-di-tret-butylkarbazolas (4)

0,28 g (0,001 mol) **3,6DtK** bei 0,56 g (0,002 mol) 18-kraun-6-eteris tirpinamas kambario temperatūroje 1,2 dichlorbenzene. Pakėlus temperatūrą iki 100 °C, azoto dujų aplinkoje suberiamas 0,73 g (0,005 mol) kalio karbonatas, 0,5 g (0,008 mol) varis ir 0,55 g (0,002 mol) 2,4,6 trifluorjodbenzenas. Reakcijos mišinys kaitinamas 180 °C temperatūroje, 24 h. Įvykus reakcijai, mišinys filtruojamas pro stiklinį filtrą su silikageliu, praplaunant chloroformu. Medžiaga išgryninta kristalizacijos būdu. Gauta šviesiai ruda amorfinė medžiaga. Išėiga 14 % (0,062 g). MM=423,22 g/mol, **C₂₇H₂₈F₃N**.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ, m.d. 8,28 (d, $J=1,7$ Hz, 1H), 8,20 (d, $J=1,6$ Hz, 1H), 8,09 (s, 2H), 7,56–7,41 (m, 4H), 7,14–7,06 (m, 1H), 6,26 (d, $J=8,2$ Hz, 1H), 1,27 (s, 18H).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ, m.d. 169, 159, 130, 115, 114, 79, 77, 76, 70, 41, 35, 32, 30.

MS(APCI⁺, 20 V), m/z=424.



9,9'-(2,4,6-Trifluor-[1,1'-bifenil]-3',5'-il)bis(3,6-di-tert-butylkarbazolas) (5)

0,35 g (0,493 mmol) **9BrK** tirpinama dimetilformamide (~10 ml), įberta 0,113 g (0,641 mmol) 2,4,6-trifluorfenilboro rūgšties bei 0,32 g (0,986 mmol) cezio karbonato. Vykdomas degazavimas, kurio metu šalinamas oras bei tiekiamos azoto dujos. Po degazavimo suberiamas katalitinis kiekis paladžio (0) tetrakis(trifenilfosfinas). Reakcija vykdoma 120 °C temperatūroje, 24 h. Po reakcijos mišinys ekstrahuojamas 2 kartus chloroformo ir vandens mišiniu. Gryninta kolonėlinės chromatografijos metodu naudojant eliuentą heksaną. Gauti balti kristalai. $T_{lyd.}=292$ °C. Išeiga 9 % (0,032 g). MM=762,42 g/mol, $C_{52}H_{53}F_3N_2$.

1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ , m.d. 8,05 (d, $J=17,8$ Hz, 4H), 7,83–7,63 (m, 2H), 7,56 (d, $J=7,8$ Hz, 2H), 7,50–7,30 (m, 8H), 6,76 (t, $J=8,2$ Hz, 1H), 1,38 (d, $J=6,4$ Hz, 36H).

^{13}C BMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ , m.d. 143, 142, 138, 137, 129, 124, 123, 122, 116, 115, 109, 108, 76, 75, 33, 30.

MS(APCI⁺, 20 V), $m/z=763$.

2.2. Rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Sintezė

Donorinių ir akceptorinių fragmentų sujungimas vienoje organinėje molekulėje leidžia pasiekti gerų fotofizikinių savybių. Paprastai tokie junginiai išsiskiria dėl termiškai aktyvios uždelstosios fluorescencijos ir agregacijos indukuotos emisijos suintensyvėjimo. Organinių junginių, pasižyminčių šiomis charakteristikomis, panaudojimas OLED'uose leidžia pagaminti efektyvius prietaisus nenaudojant sunkiųjų metalų turinčių emiterių. Donoriniams-akceptoriniams junginiams susintetinti parinktas trifluorfenil- akceptorinis fragmentas, kuris jungiamas tiesiogiai ar fenil- tilteliu prie donorinėmis savybėmis pasižyminčių 3,7-di-tert-butilfentiazino (**3,7DtF**) ir 3,6-di-tert-butylkarbazolo (**3,6DtK**).

Atlikus vienos ir dviejų etapų sintezę gauti galutiniai junginiai: 10-(2,4,6-trifluor-[1,1'-bifenil]-3'-il)-3,7-di-tert-butilfentiazinas (**1**) 10-(2,4,6-trifluorfenil)-3,7-di-tert-butilfentiazinas (**2**), 9-(2,4,6-trifluor-[1,1'-bifenil]-3'-il)-3,6-di-tert-butylkarbazolas (**3**), 9-(2,4,6-trifluorfenil)-3,6-di-tert-

butilkarbazolas (**4**) ir 9,9'-(2,4,6-trifluor-[1,1'-bifenil]-3',5'-il)bis(3,6-di-tret-butilkarbazolas) (**5**). **1–5** junginių sintezės schema pateikta 2.1 paveiksle.

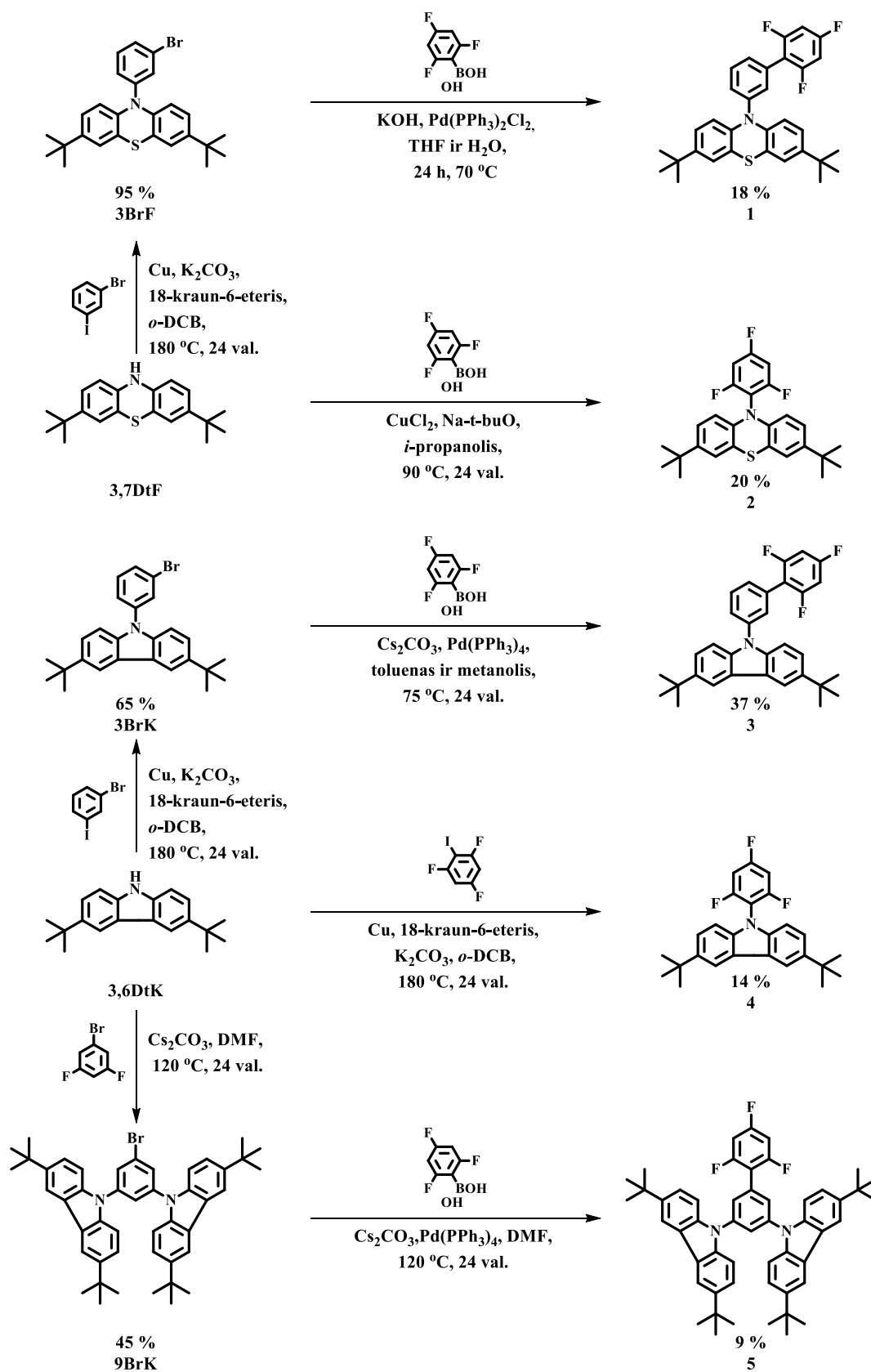
Ullmann kopuliavimo sintezės metodu, naudojant vario katalizatorių, prie donorinių fragmentų prijungiant 1-brom-3-jodbenzeną (C_6H_4BrI) gaunami du tarpiniai junginiai: 10-(3-bromfenil)-3,7-di-tret-butilfentiazinas (**3BrF**) ir 9-(3-bromfenil)-3,6-di-tret-butilkarbazolas (**3BrK**). Šie gauti junginiai gryninami kristalizacijos būdu iš tirpalų.

Galutiniai junginiai **1** ir **3** susintetinti iš bromintų tarpinių junginių **3BrF**, **3BrK**, naudojant skirtingus paladžio kompleksus, *Suzuki-Miyaura* metodu. Pirmajam junginiui naudojamas katalizatorius bis(trifenilfosfino)paladžio (II) chloridas ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$), antrajam – paladžio (0) tetrakis(trifenilfosfinas) ($Pd(PPh_3)_4$), prijungiant prie galutinių fragmentų akseptorių 2,4,6-trifluorfenilboro rūgštį. Gauti junginiai **1** ir **3** išgryninti kolonėlinės chromatografijos metodu.

Vienos pakopos sintezės metu gauti **2** ir **4** junginiai, tiesiogiai prijungiant prie **3,7DtF** ir **3,6DtK** skirtingus akseptorius. Pirmuoju atveju prie donorinio fragmento jungiama 2,4,6-trifluorfenilboro rūgštis, naudojant vario chlorido ($CuCl_2$) katalizatorių ir bazę natrio tret-butoksidą (C_4H_9NaO). Kitu atveju naudojamos *Ullmann* sąlygos, tik prie **3,6DtK** prijungiamas 2,4,6-trifluorjodbenzenas ($C_6H_2F_3I$). Gauti produktai išgryninti kristalizacijos būdu iš tirpalų.

Taip pat per du sintezės etapus gautas galutinis junginys (**5**). Pirmuoju etapu prie **3,6DtK** prijungiant 1-brom-3,5-difluorbenzeną ir naudojant kaip bazę cezio karbonatą (Cs_2CO_3) gaunamas tarpinis junginys 9,9'-(5-brom-1,3-fenilen)bis[3,6-di-tret-butilkarbazolas] (**9BrK**). Junginys išgrynintas kristalizacijos būdu. Toliau prie **9BrK** prijungiant 2,4,6-trifluorfenilboro rūgštį, katalizuojant reakciją ($Pd(PPh_3)_4$), gaunamas donorinis-akceptorinis junginys (**5**). Galutinė medžiaga išgryninta kolonėlinės chromatografijos metodu.

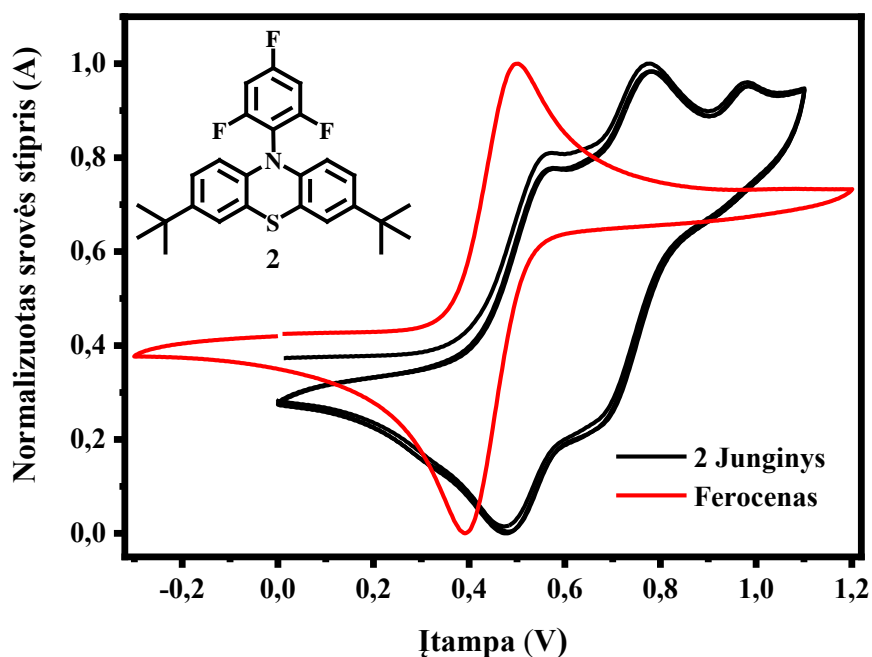
Susintetinti junginiai kambario temperatūroje lengvai tirpsta įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, pvz., chloroforme, tetrahidrofurane ar acetone. Galutinių produktų struktūros įrodytos 1H ir ^{13}C BMR spektroskopijos bei masių spektrometrijos metodu.



2.1 pav. 1–5 junginių sintezės schema

2.2.2. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Optoelektronikoje medžiagų charakterizavimui yra svarbios jonizacijos potencialo (IP) vertės, kurios paprastai nustatomos ciklinės voltamperometrijos (CV) ir elektronų fotoemisijos ore metodu. Jonizacijos potencialas – tai mažiausias potencialų skirtumas, kurį būtina sudaryti, kad elektronas įgytų pakankamą kinetinę energiją dalelės jonizacijai. Šiuo atveju abu metodai skiriasi vienas nuo kito tuo, kad CV metodu tiriami skystos būsenos bandiniai, o elektronų fotoemisijos ore metodu – kietos būsenos bandiniai.

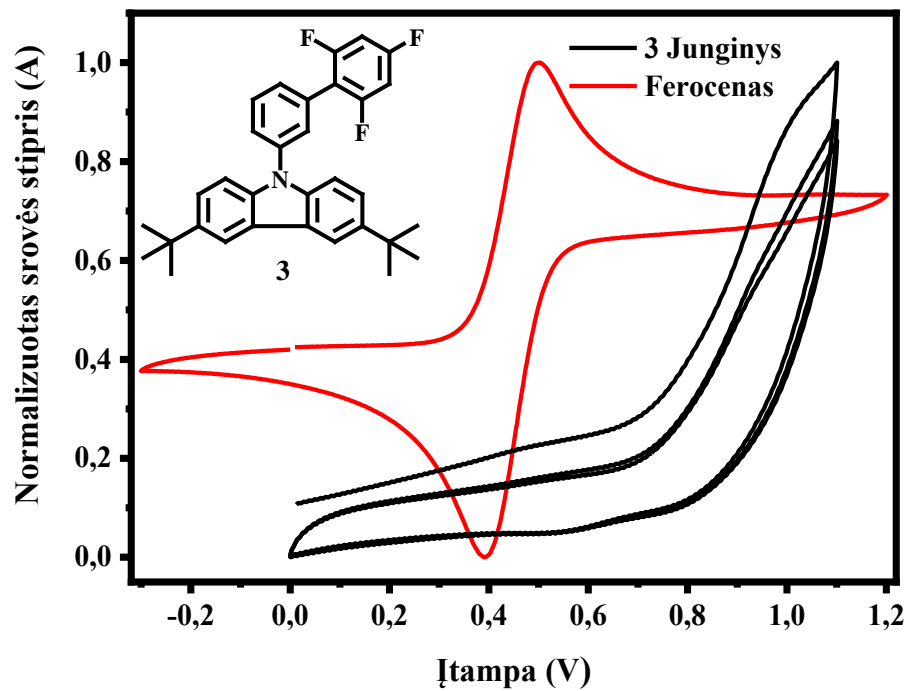


2.2 pav. Junginio 2 ir kaip standartas naudoto feroceno voltamperogramos

Trifluorfenilfragmentą turinčių fentiazinil- ir karbazolildarinių 1–5 elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu. Kaip pavyzdžiai pavaizduoti 2.2, 2.3 paveiksluose junginių 2 ir 3 voltamperogramos. Iš jų galima spręsti, kad visi dariniai 1–5 pasižymi grįžtamąja oksidacija.

Pagal junginių oksidacijos potencialų ir kaip standartas naudoto feroceno potencialo vertes apskaičiuotos junginių jonizacijos potencialų vertės (IP_{CV}), kurios pateiktos 2.1 lentelėje. Iš rezultatų galima matyti, kad didžiausia jonizacijos potencialo vertė pasižymi fentiazinilfragmentą turintis junginys 1 (5,25 eV). Tačiau lyginant su paskelbtomis fentiazino darinių jonizacijos potencialo vertėmis, kurios išsidėsto nuo 4,86 eV iki 4,95 eV [44], akivaizdu, kad junginio 2 gauta potencialo vertė mažai skiriasi nuo publikuotų.

Karbazolilfragmentą turinčių junginių 3–5 jonizacijos potencialo vertės žemesnės. Net ir lyginant su karbazolo junginių paskelbtomis vertėmis (5,60 eV ir 5,49 eV) jos šiek tiek skiriasi [45]. Todėl galima daryti prielaidą, kad tai rodo stipresnes karbazolilfragmento donorines savybes bei mažesnę energiją, reikalingą molekulei sužadinti.

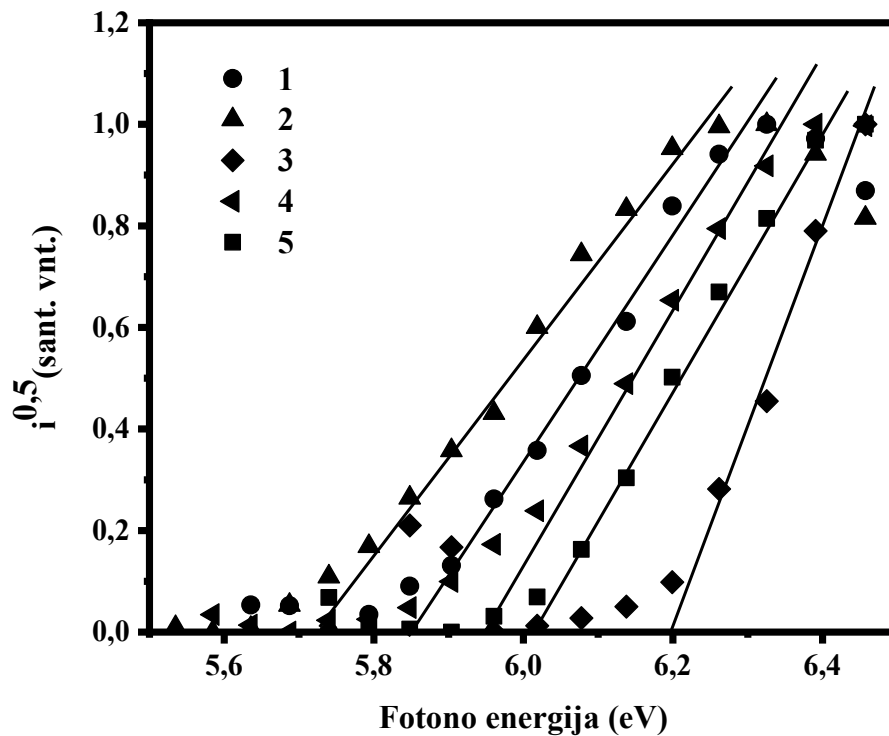


2.3 pav. Junginio **3** ir kaip standartas naudoto feroceno voltamperogramos

2.1 lentelė. Junginių **1–5** elektrocheminės charakteristikos

Junginys	1	2	3	4	5
E_{OX} (V)	0,45	0,17	0,052	0,17	0,18
IP_{CV} (eV)	5,25	4,97	4,85	4,97	4,98
IP_{EP} (eV)	5,84	5,71	6,19	5,94	6,01

Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytų jonizacijos potencialų vertės (IP_{EP}) išsidėsto nuo 5,71 eV iki 6,19 eV (2.4 pav.). Iš gautų verčių matoma, kad **2** ir **4** junginio jonizacijos potencialo vertės yra mažesnės nei kitų junginių. Tai lemia tiesiogiai prie akceptorius prijungtas donorinis fragmentas. Didesnėmis jonizacijos potencialo reikšmėmis pasižymi junginiai, kurie gauti donorinį fragmentą jungiant fenil- tilteliu prie trifluorfenilfragmento.



2.4 pav. Junginių 1–5 elektronų fotoemisijos ore spektrai

2.2.3. Terminės savybės

Tam, kad sėkmingai pritaikyti optoelektronikoje elektroaktyvios medžiagos, labai svarbu, kad jos gebėtų sudaryti termiškai stabilus homogeniškus sluoksnius. Todėl tiriamųjų junginių 1–5 terminės charakteristikos ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) bei termogravimetrinės analizės (TGA) metodais.

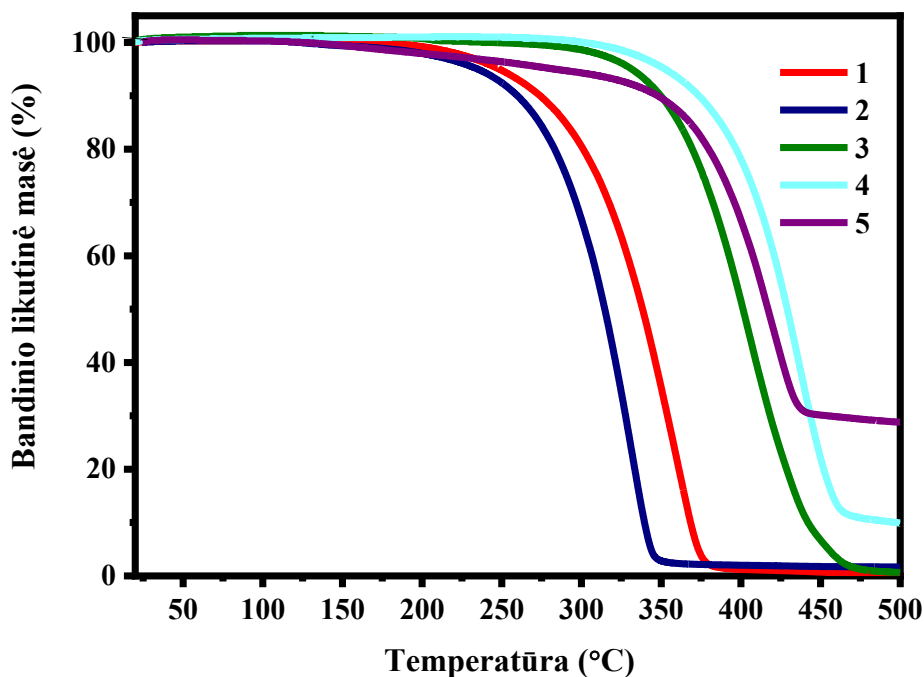
DSK metodu matuojama energija, reikalinga tai pačiai bandinio ir standartinės medžiagos temperatūrai palaikyti juos kaitinant arba aušinant, o TGA metodu registruojamas medžiagos masės kitimas bandinį kaitinant iki aukštos temperatūros [46]. Šių metodų dėka nustatytos junginių stiklėjimo ($T_{st.}$), lydymosi ($T_{lyd.}$), kristalizacijos ($T_{krist.}$) ir destrukcijos pradžios (T_D) temperatūros vertės, kurios pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Junginių 1–5 terminės charakteristikos

Junginys	1	2	3	4	5
$T_{st.}, ^\circ C$	-	147	-	208	-
$T_{lyd.}, ^\circ C$	118	-	134	-	292
$T_{krist.}, ^\circ C$	-	-	-	-	191
$T_D, ^\circ C$	296	277	353	384	369

Junginių 1–5 terminio skilimo pradžios temperatūros išsidėsto nuo 277 $^\circ C$ iki 369 $^\circ C$. Iš TGA termogramų (2.5 pav.) galima matyti, jog terminiu stabilumu labiausiai pasižymi 4 junginys.

Apskritai, fentiazinil- fragmentą turintys junginiai **1** ir **2** yra mažiau termiškai stabilūs karbazolo darinių **3–5** atžvilgiu. Taip pat bandinių **1–3** masės mažėjimą iki terminio skilimo pradžios žymi staigus TGA kreivių nuolydis iki nulio, kuris rodo mažamolekulių junginių garavimą. Junginių **4** ir **5** molekulinė masė sumažėja, tačiau nepasiekia nulio, nes šie junginiai sudega ir susidaro anglies likutis.

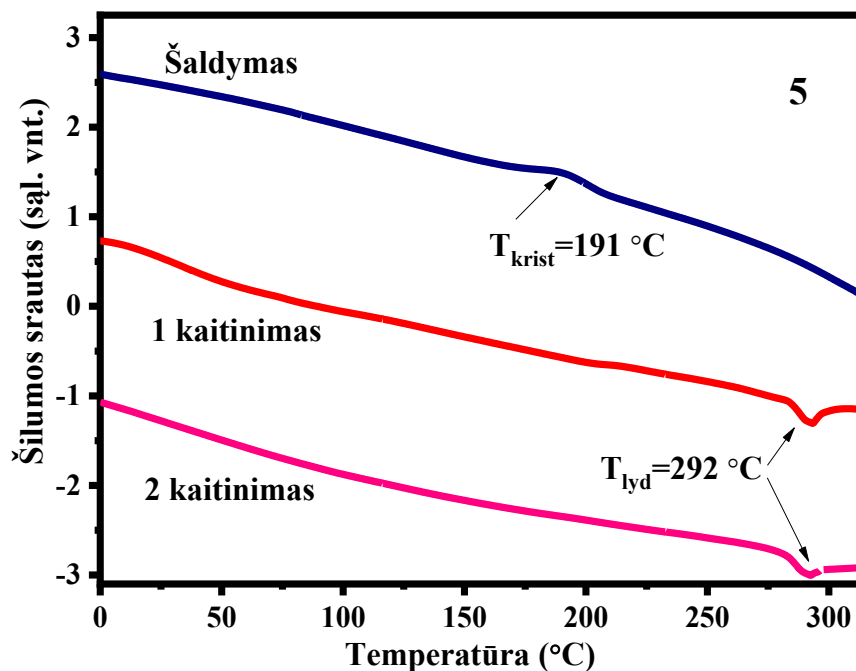


2.5 pav. Junginių 1–5 TGA kreivės

Trifluorfenilfragmentą turintys dariniai termiškai patvarūs esant žemesnei nei 277 °C temperatūrai, todėl jie yra tinkami formuoti elektronikos prietaisų sluoksnius vakuuminio garinimo metodu.

Susintetinti junginiai **1**, **3** ir **5** išskirti kaip kristalinės medžiagos, todėl DSK pirmojo ir antrojo kaitinimo metu užfiksuoti junginių lydymosi signalai. Taip pat matavimo metu užfiksuotos **2** ir **4** junginių stiklėjimo temperatūros (147 °C, 208 °C). Šios medžiagos gautos tiesiogiai jungiant donorinį fragmentą prie akceptoriaus. Atsižvelgiant į tai, galima teigti, kad tiesiogiai sujungus donoraų su akceptoriumi gauti junginiai gali sudaryti molekulinis stiklus. Lyginant su literatūroje aprašytų karbazolo darinių stiklėjimo temperatūros vertėmis (99–100 °C), gautų amorfinių medžiagų stiklėjimo temperatūros šiek tiek aukštesnės [47]. Kitų junginių stiklėjimas neužfiksuotas DSK tyrimo metu.

Dėl didžiausios šios serijos junginių molekulinės masės, aukščiausia lydymosi temperatūra pasižymi **5** junginys. Junginio **5** DSK pirmojo ir antrojo kaitinimo metu užfiksuotas endoterminis lydymosi signalas. Šaldymo metu užfiksuotas egzoterminis kristalizacijos signalas. DSK termogramos junginio **5** pateiktos 2.6 paveiksle.



2.6 pav. Junginio 5 DSK termogramos

2.2.4. Optinės ir fotofizikinės savybės

Optinės ir fotofizikinės savybės tiriamos, norint įvertinti organinių junginių konjuguotą π elektronų sistemą medžiagose bei jų gebėjimą sugerti UV ir regimąją spinduliuotę bei ją išspinduliuoti.

Visų pirma, absorbcijai reikalinga spindulių bangos ilgio energija, kad elektronai galėtų pereiti iš vieno lygmens į kitą. Todėl UV sugerties intensyvumas labiausiai priklauso nuo skirtumo tarp pagrindinio ir sužadinto lygmens bei spinduliavimo energijos ir elektronų sistemos sąveikos.

Absorbcijos spektras gali būti išskirstomas į tris dalis: konjugacijos (**K**), benzeno (**B**) ir eteno (**E**). **K** srityje UV sugertis susijusi su konjugacija, **B** srityje absorbciją lemia draustiniai benzeno molekulės kvantiniai perėjimai, kuriuos sąlygoja struktūriniai defektai ir **E** srityje matomi C=C ryšio žemesnių energetinių lygmenų π elektronų šuoliai. Kuo didesnis **K** srities UV sugerties maksimumo batochrominis poslinkis t.y., kuo mažiau reikia energijos $\pi \rightarrow \pi^*$ virsmui, tuo didesnė konjuguota π elektronų sistema [48].

Liuminescencija – tai šviesos emisija, kuri vyksta elektronui peršokant iš aukštesnio energijos lygmens į žemesnį ir ji yra suskirstyta į dvi kategorijas – fluorescencijos ir fosforescencijos [49].

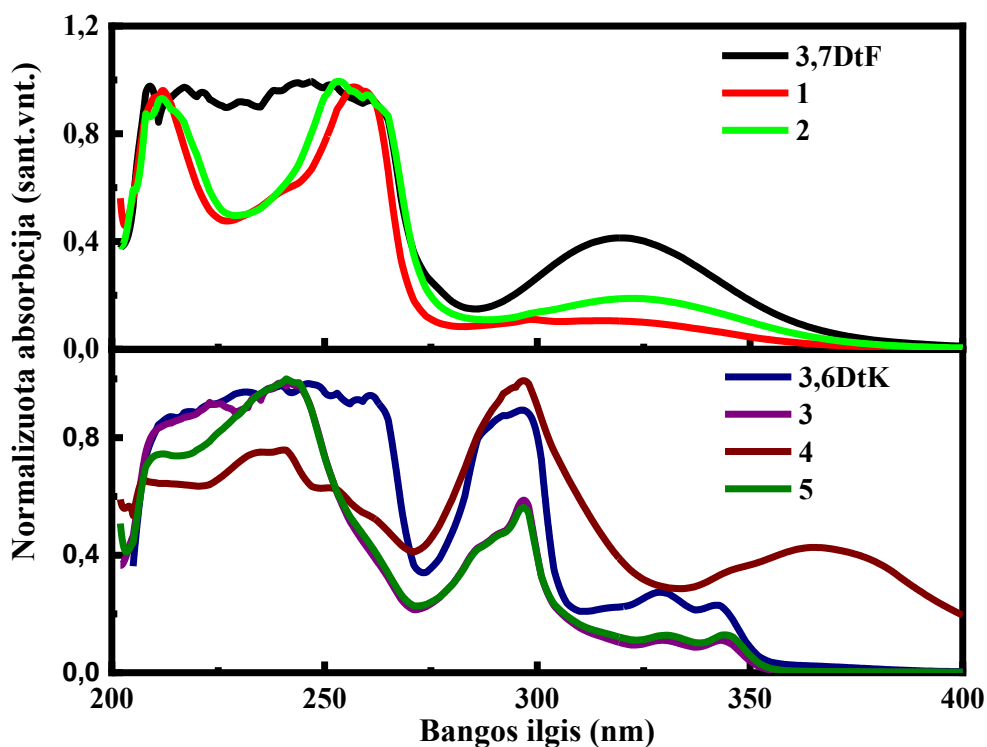
Pirmiausiai fluorescencijos metu elektronas būdamas sužadintoje orbitalėje sudaro porą su antruoju priešingo sukinio elektronu nesužadintoje orbitalėje. Grįžimas į nesužadintąją orbitalę yra leistinas dėl priešingo sukinio ir vyksta greitai emituojant fotoną. Fosforescencija nuo fluorescencijos skiriasi tuo, kad emisija vyksta iš tripletinės sužadintosios būsenos, kai elektronas sužadintoje orbitalėje yra to paties sukinio kaip nesužadintasis elektronas [49].

Iš pateiktų medžiagų **1–5** UV absorbcijos tirpalų (2.7 pav.) ir sluoksnių (2.8 pav.) fluorescencijos ir fosforescencijos (2.9 pav. ir 2.10 pav.) spektrų nustatytos junginių **1–5** praskiestų THF tirpalų ir sluoksnių šviesos absorbcijos (λ UV), fluorescencijos bangos ilgių maksimumai (λ FL), Stokso poslinkis, tirpalų tripletinės energijos vertės (E_T) bei emisijos kvantinės išeigos (Φ_{FL}), kurios pateiktos 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Susintetintų junginių **1–5** praskiestų THF tirpalų ir sluoksnių fotofizikinės charakteristikos

Junginys	Tirpalo					Sluoksnio			
	λ UV, nm	λ FL, nm	Stokso poslinkis, nm	Φ_{FL} , %	E_T , eV	λ UV, nm	λ FL, nm	Stokso poslinkis, nm	Φ_{FL} , %
1	320	400	80	1	2,86	340	460	120	0,5
2	325	460	135	0,35	2,88	320	470	150	0,6
3	345	370	25	13	2,79	345	370	25	0,6
4	370	415	45	30	2,58	380	465	85	1,8
5	330	375	45	28	2,78	345	440	95	1

Iš UV absorbcijos tirpalų spektrų (2.7 pav.) nustatyta, jog susintetinti junginiai sugeria spinduliuotę iki 370 nm, išskyrus **4** junginį, kurio absorbcija siekia 430 nm. Iš sluoksnių sugerties spektrų (2.8 pav.) matyti, jog visi naujai susintetinti junginiai absorbuoja UV spinduliuotę iki 420 nm.



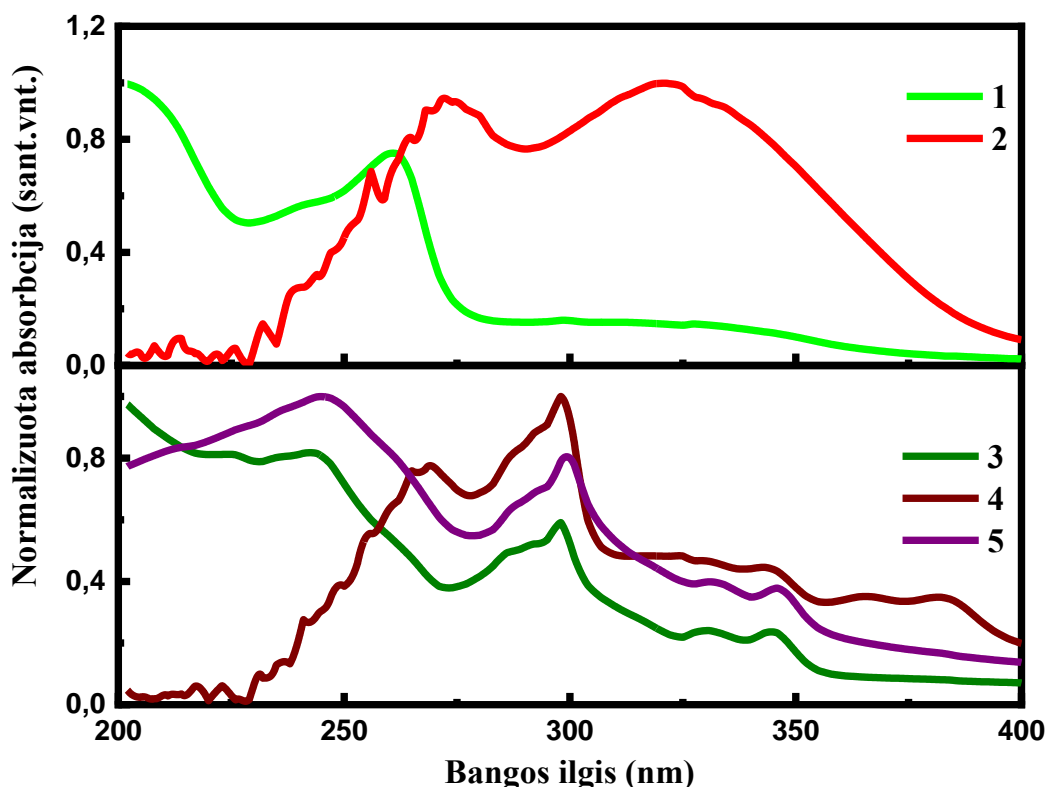
2.7 pav. Junginių **1–5**, **3,7DtF** ir **3,6DtK** praskiestų THF tirpalų UV sugerties spektrai

Iš pateiktų junginių tirpalų absorbcijos spektrų matoma (2.7 pav.), kad fentiazinilfragmentą turinčių junginių **1** ir **2** tirpalų absorbcija praktiškai sutampa su pradinio junginio **3,7DtF** tirpalo spektru. Taigi galima teigti, kad naujų susintetintų junginių π -elektronų konjugacijos sistema išlieka ta pati.

Taip pat **3** ir **5** tirpalų spektrai mažai skiriasi nuo pradinio junginio **3,6DtK** tirpalo spektro, išskyrus **4** junginį, kurio UV spektras yra batochromiškai pasislinkęs **3** ir **5** tirpalų spektrų atžvilgiu. Taip yra dėl susidarancios didesnės konjuguotos sistemos, dėl kurios taip pat sumažėja tarpai tarp energetinių lygmenų.

Junginių **1–5** sluoksnių sugerties charakteristikos (2.8 pav.) šiek tiek skiriasi nuo tirpalų sugerties. Fentiazinilfragmentus turinčio junginio **2** krūvininkų pernašos absorbcijos juosta ties 330 nm yra intensyvesnė nei junginio **1** absorbcijos juosta. Tai rodo sluoksnyje susidarančią stipresnę tarpmolekulinę sąveiką, kurią nulemia skirtingas molekulių išsidėstymas.

Karbazolilfragmentus turinčių junginių **3–5** absorbcijos spektrai išlieka charakteringi pradiniam ditretbutilkarbazolo sugerties spektrui, krūvininkų pernašai būdinga absorbcijos juosta nėra išreikšta nei viename spektre.



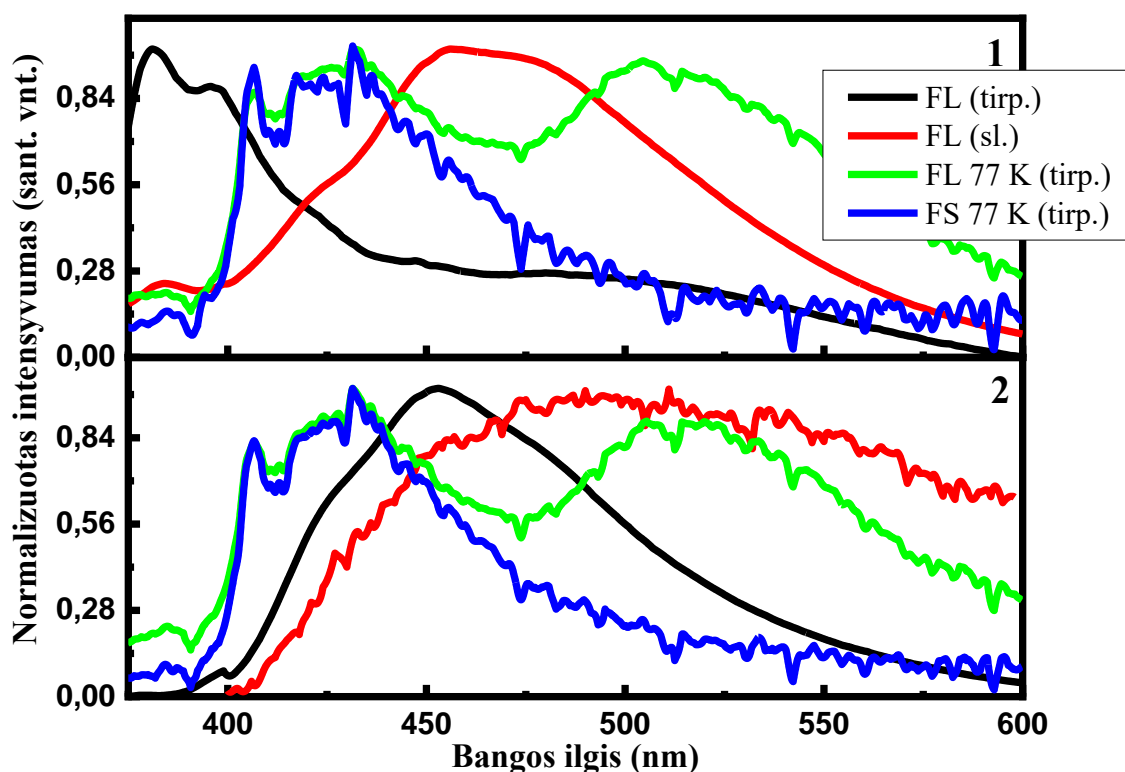
2.8 pav. Junginių **1–5** sluoksnių UV sugerties spektrai

Siekiant nustatyti junginių **1–5** emisines savybes, jų fotofizikinės savybės buvo tiriamos tiek kambario, tiek 77 K temperatūroje. Iš fluorescencijos spektrų (2.9 pav. ir 2.10 pav.) nustatyta, kad junginiai **1–5** liuminescuoja 340–600 nm ilgio bangų srityje mėlyna ir žalia spalvomis.

Palyginus fentiazinildarinių **1** ir **2** fluorescencijos tirpalų spektrus (2.9 pav.) nustatyta, kad junginio **2** fluorescencijos spektras yra batochromiškai pasislinkęs 60 nm nuo junginio **1** fluorescencijos

spekto. Tai lemia skirtingi sužadintoje būsenoje vykstantys geometriniai molekulių pokyčiai. Medžiagų **1** ir **2** sluoksnių emisijos spektrai praktiškai sutampa.

Karbazolilfragmentus turinčių junginių **3–5** fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai pateikti 2.10 paveiksle. Šių junginių tirpalų fluorescencijos smailės yra ties 370 nm, 415 nm ir 375 nm. Matomas ryškus junginio **4** fluorescencijos spektro poslinkis lyginant su **3** ir **5** junginių spektrais. Iš šių rezultatų matyti, kad tiesiogiai sujungti donoriniai-akceptoriniai fragmentai junginiuose **2** ir **4** sužadintoje būsenoje gali daug lengviau sukintis vienas kito atžvilgiu. Fenil- tiltelis, esantis junginių **1**, **3** ir **5** struktūrose, labiau varžo molekules sužadintoje būsenoje. Karbazolilfragmentus turinčių junginių **3–5** sluoksnių spektrai sutampa su jų tirpalų spektrais.



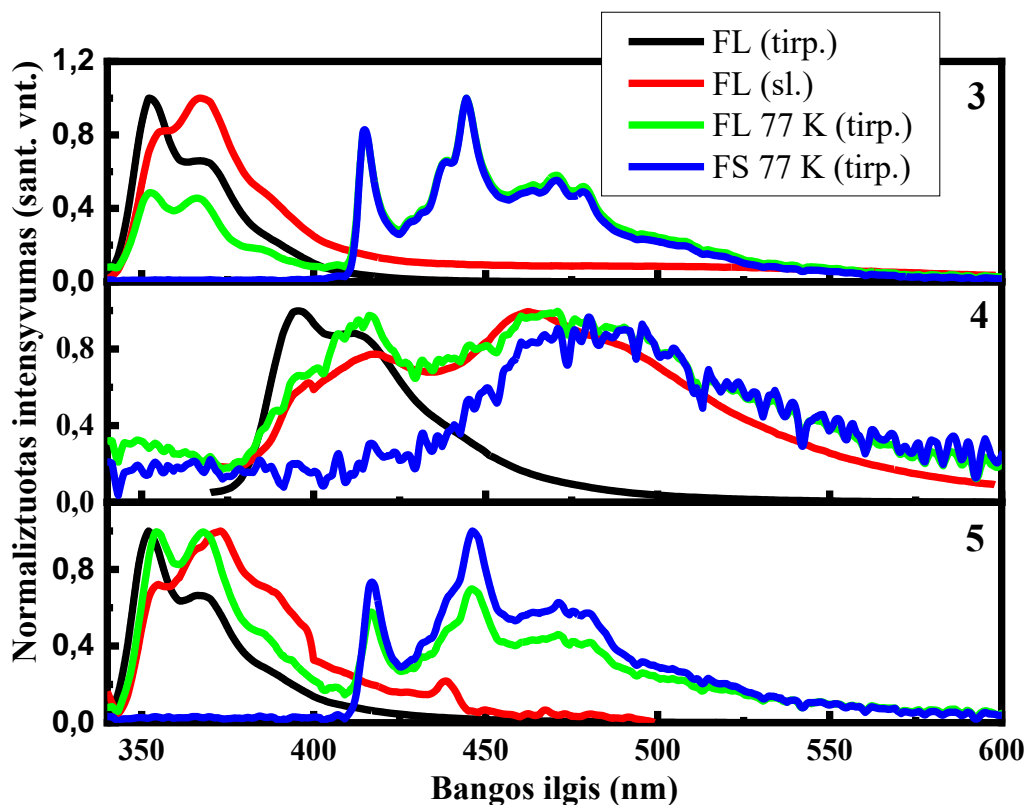
2.9 pav. Fentiazinildarinių **1** ir **2** praskiestų THF tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai

Buvo tiriamas ir susintetintų junginių fluorescencijos kvantinis našumas. Nustatyta, kad didesniu kvantiniu efektyvumu pasižymi karbazolilfragmentus turintys junginiai **3–5**. Tai reiškia, kad absorbuoti fotonai efektyviau yra panaudojami spinduliuotei. Mažesnes kietų bandinių fluorescencijos kvantines išeigas lemia agregacijos indukuotas fluorescencijos gesimas. Tai rodo, kad norint šiuos junginius efektyviai išnaudoti funkciniuose sluoksniuose, rekomenduojama juos disperguoti matricoje, taip atskiriant molekules ir išlaikant efektyvią jų emisiją.

Taip pat iš UV sugerties ir fluorescencijos bangos ilgių maksimumų apskaičiuotas Stokso poslinkio vertės. Stokso poslinkis nurodo energijų skirtumą, susidarantį molekulei absorbavus fotoną ir po to jį emituojant. Apskaičiuotos vertės rodo, kad **1** ir **2** junginių molekulių sužadintų ir pagrindinių būsenų konformacijos stipriai skiriasi nuo **3–5** junginių. Didesniu Stokso poslinkiu pasižymi

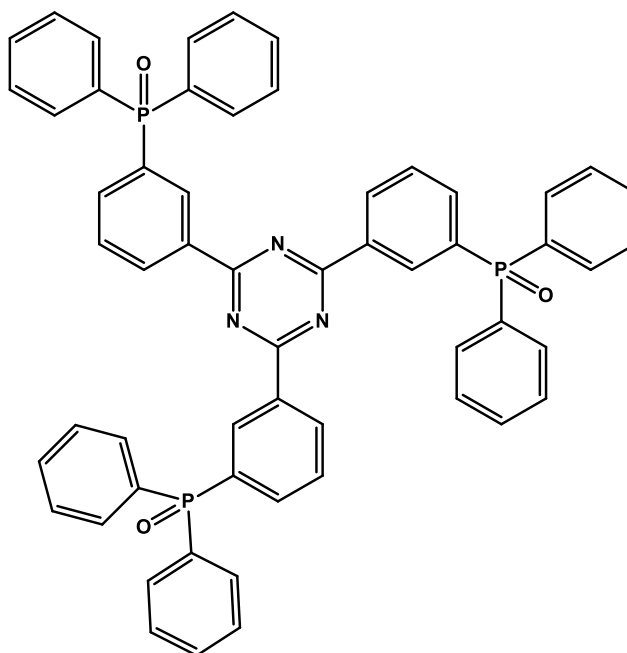
fentiazinilfragmentą turintys dariniai, o mažesniu karbozilfragmentą turinys junginiai. Mažesnės Stokso poslinkio vertės nurodo, jog molekulė negali laisvai sukstis.

Iš fosforescencijos spektrų (2.9 pav. ir 2.10 pav.), užrašytų 77 K temperatūroje, nustatytos junginių tirpalų 1–5 tripletinės energijos vertės išsidėsto nuo 2,58 eV iki 2,88 eV (2.3 lentelė). Paskelbtame straipsnyje karbazolo darinių tripletinės vertės (2,94 eV ir 2,95 eV) [43] mažai skiriasi nuo susintetintų junginių.



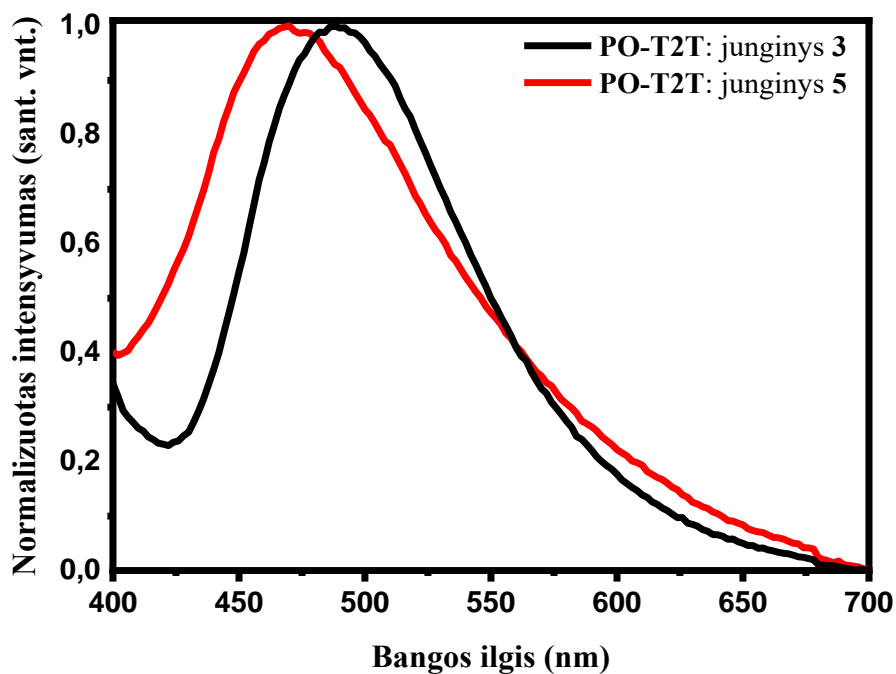
2.10 pav. Karbozilidarinių 3–5 praskiestų THF tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai

Atsižvelgiant į junginių 3 ir 5 mažas sluoksnių kvantines išeigas, nuspręsta šiuos junginius išmėginti kaip eksipleksines sistemas. Gauti junginiai 3 ir 5 sudaro šviesiai mėlynos spalvos eksipleksus su vienu geriausiu ir efektyviausiu akceptoriumi – 2,4,6-tris[3-(difenilfosfinil)fenil]-1,3,5-triazinu (**PO-T2T**) [50], kurio cheminė struktūra pateikta 2.11 paveiksle. Šis akceptorius pasižymi puikiu terminiu stabilumu, esant aukštai skilimo temperatūrai, grįžtamąja redukcija, taip pat apskaičiuota, jog šio junginio tripletinė energijos vertė yra 2,99 eV [51], kuri yra labai artima 3 ir 5 junginių tripletinėms vertėms.



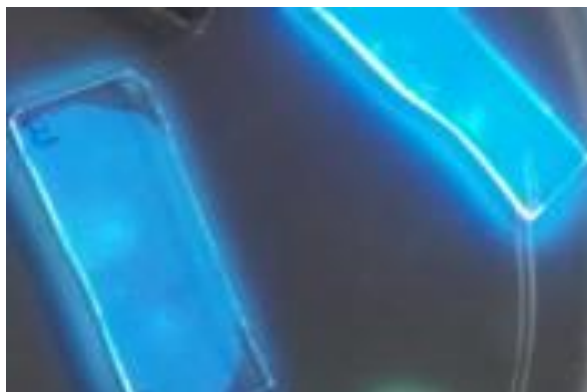
2.11 pav. PO-T2T cheminė struktūra

Junginių **3** ir **5** su **PO-T2T** mišinių sluoksnių fluorescencijos spektrų smailės (2.12 pav.) nežymiai pasislinkusios raudonos spalvos srities link grynų junginių **3** ir **5** sluoksnių fluorescencijos spektrų atžvilgiu. Gautos eksipleksinės sistemos emituoja žydros spalvos srityje.



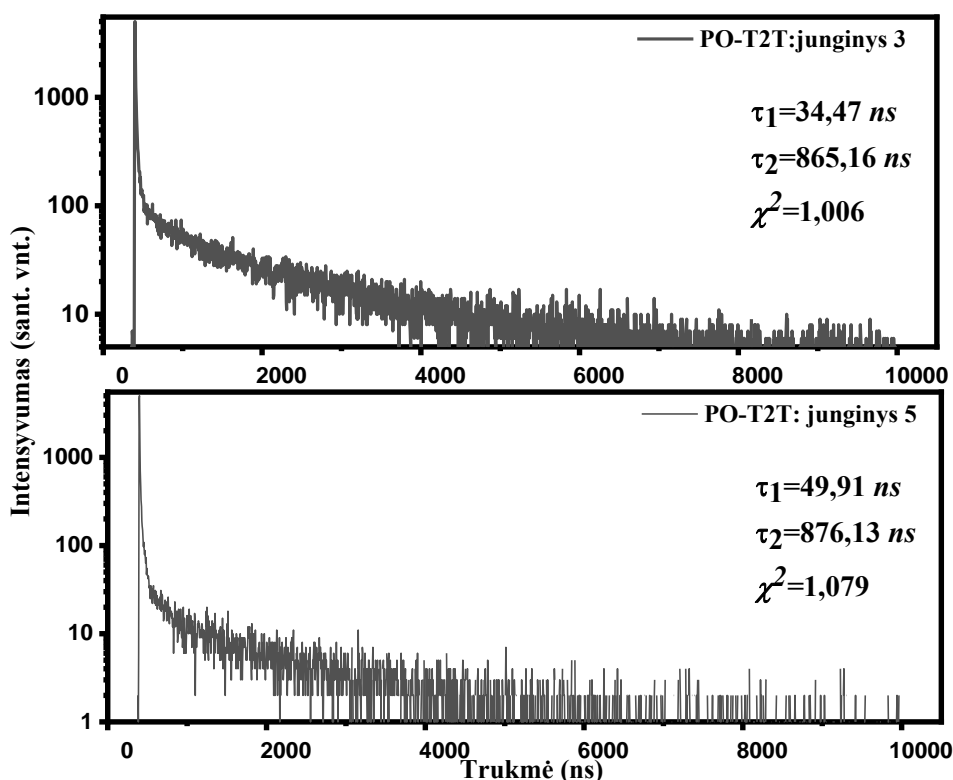
2.12 pav. Junginių mišinių **3:PO-T2T** ir **5:PO-T2T** sluoksnių fluorescencijos spektrai

Sudarytų mišinių **3:PO-T2T** ir **5:PO-T2T** eksipleksų sluoksnių fluorescencijos kvantinės išeigos yra 4 % ir 2 %, kurios nustatytos oro aplinkoje, o tai reiškia, kad deguonis gali turėti įtakos uždelstosios fluorescencijos intensyvumui. Literatūroje aprašytų mėlynos ir žydros spalvos eksipleksų sudarytų su akceptoriumi **PO-T2T** kvantinis efektyvumas siekia atitinkamai 4,7 % ir 4,5 % [52]. Palyginus su gautomis kvantinėmis išeigomis, panašiomis vertėmis pasižymi žydrą spalvą sudarantis mišinys **3:PO-T2T**. 2.13 paveiksle pateikti suformuoti junginių **3** ir **5** su akceptoriumi **PO-T2T** sluoksniai.



2.13 pav. **3:PO-T2T** ir **5:PO-T2T** mišinių sudaryti sluoksniai

Molekulinių mišinių emisijai **3:PO-T2T** ir **5:PO-T2T** būdingas ilgesnis fluorescencijos intensyvumo gesimas, kuris priskiriamas eksipleksų, bet ne monomerų emisijai (2.14 pav.).



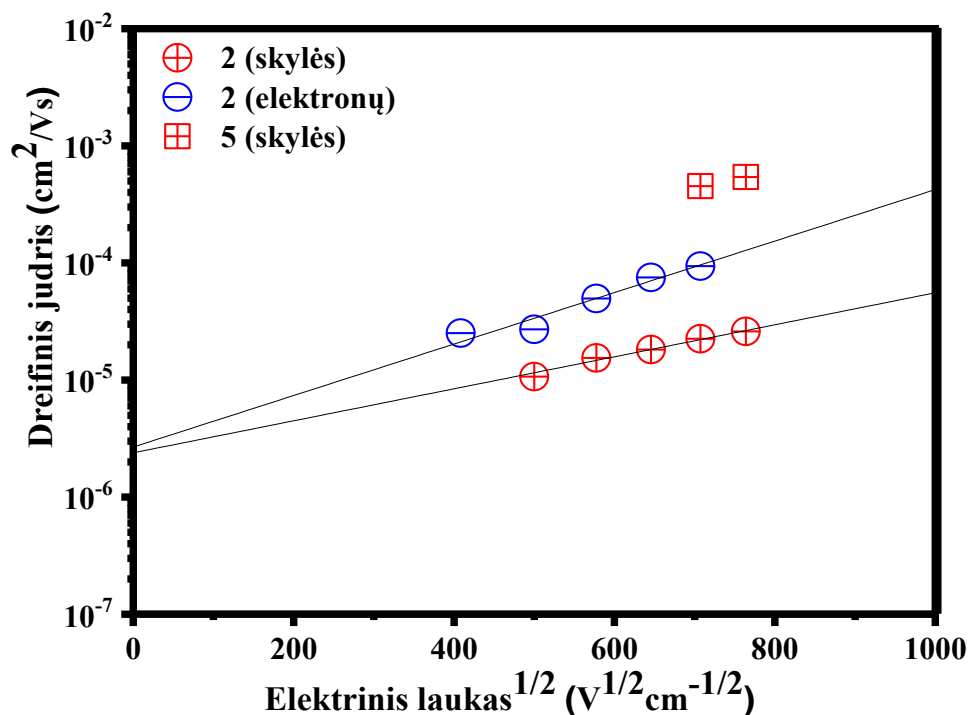
2.14 pav. Junginių mišinių **3:PO-T2T** ir **5:PO-T2T** sluoksnių fluorescencijos gesimo spektrai

Eksipleksinių sistemų fluorescencijos gesimo kreivės yra dvikomponentės, pirmosios komponentės gesimo laikas yra apie 40 ns, antrosios – 0,8 ms. Tokios vertės leidžia daryti prielaidą, kad eksipleksinių sistemų fluorescencijos prigimtis yra termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija.

2.2.5. Krūvininkų pernašos savybės

Vienas iš pagrindinių ir dažniausiai naudojamų metodų krūvininkų dreifinio judrio nustatymui, mažo laidumo ir judrumo fotojautriose medžiagose, yra kserografiniu lėkio trukmės (TOF) metodas. Metodas yra pagrįstas fotogeneruotų krūvininkų dreifo trukmės matavimu pastoviam vienaalyčiame elektriniame lauke [53].

TOF metodu nustatyti junginių **2** ir **5** sluoksnių skylių dreifiniai judriai, kurie pateikti 2.15 paveiksle, kitų medžiagų sluoksnių dreifiniai judriai šiuo metodu neužfiksuoti dėl greitos jų rekombinacijos sluoksnyje.



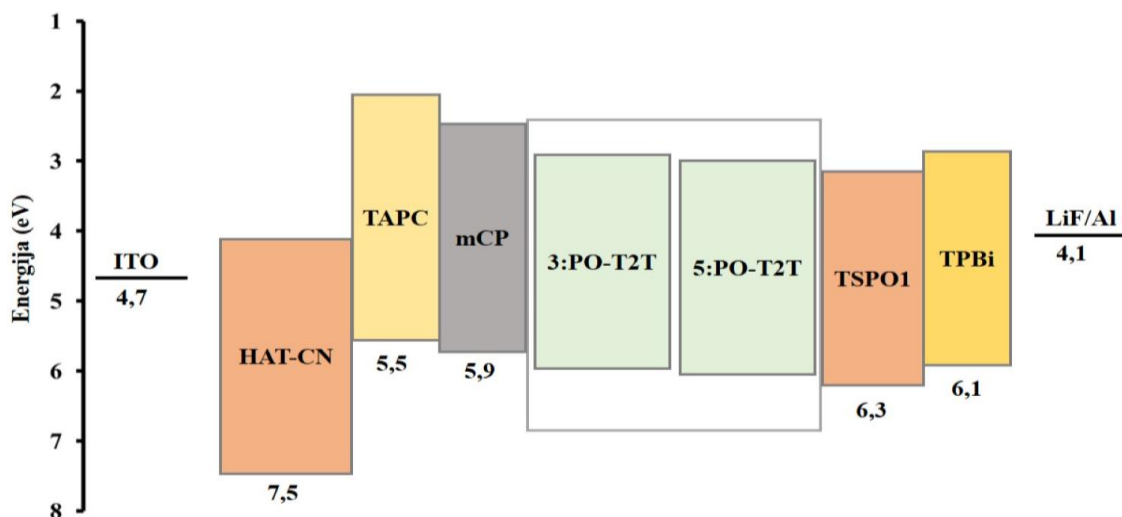
2.15 pav. Vakuuminio garinimo metu suformuotų junginių **2** ir **5** sluoksnių skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Gautų medžiagų sluoksnių storis, naudotas matavimams yra 2,4 μm. Esant 7,7 × 10⁵ V^{1/2}cm^{1/2} stiprio elektros lauke, 25 °C temperatūroje, aukščiausiomis vertėmis pasižymi karbazolilfragmentą turintis junginys **5**, kurio skylių dreifinis judris yra 6,38 × 10⁻⁴ cm²/Vs, Viena eile žemesnėmis reikšmėmis pasižymi fentiazinilfragmentą turintis junginys **2**, kurio skylių dreifinis judris yra 2,74 × 10⁻⁵ cm²/Vs. Nustatyta, kad junginys **2** pasižymi subalansuota krūvininkų pernaša, nes pavyko užfiksuoti ir elektronų dreifinį judrį (1,02 × 10⁻⁴ cm²/Vs, 4 × 10⁵ V^{1/2}cm^{1/2} stiprio elektros lauke).

Straipsnyje paskelbta karbazolil- ir trifluorfenilfragmentus turinčio junginio dreifinis judris yra 4 × 10⁻⁶ cm²/Vs [54]. Atsižvelgiant į gautus rezultatus, medžiagoms **2** ir **5** būdingos aukštesnės krūvininkų judrių vertės.

2.2.6. Organinių šviesos diodų charakteristikos

Sukonstruoti **A** ir **B** žalią šviesą spinduliuojantys organiniai šviesos diodai. Bendros jų savybės pateiktos 2.5 lentelėje. Junginiai **3** ir **5** dėl subalansuotos krūvininkų pernašos ir gebėjimo sudaryti eksipleksines sistemas su akceptoriumi **PO-T2T** išbandyti OLED'ų emisiniame sluoksnyje. Prietaiso sluoksniai paruošti garinimo vakuume būdu. Jo sandara pateikta 2.16 paveiksle.



2.16 pav. Prietaiso sandara

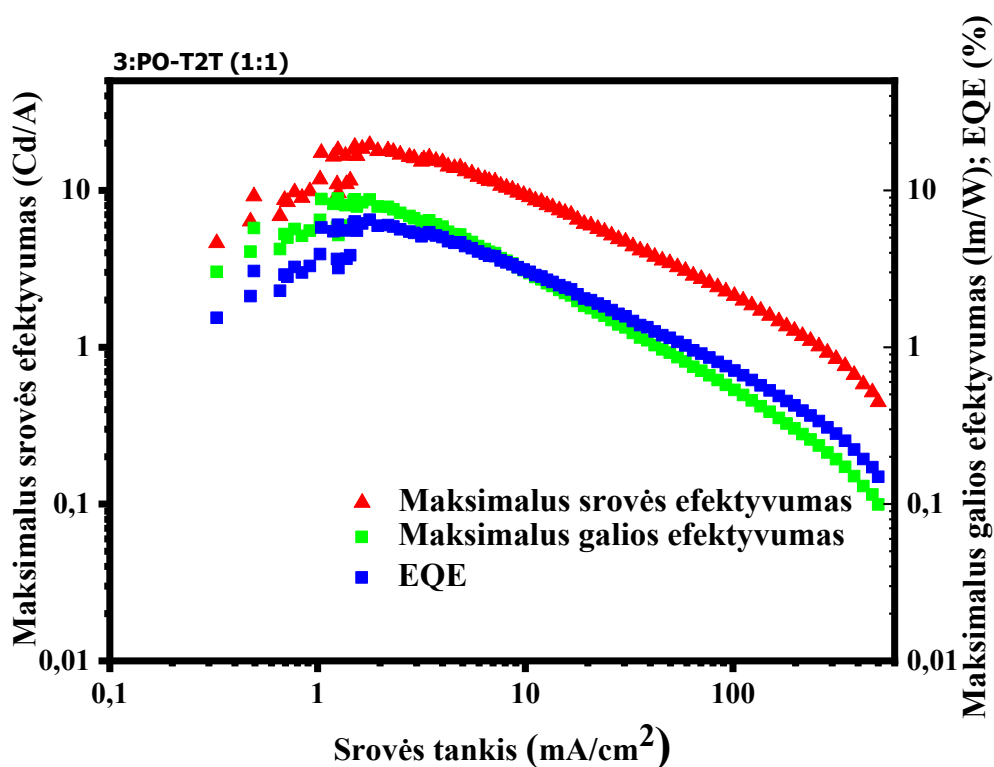
Tam, kad padidinti OLED efektyvumą tarp katodo (Al) ir emisinio sluoksnio (**3:PO-T2T** arba **5:PO-T2T**) įterpti keli sluoksniai: elektronų injekcinis – ličio fluorida (LiF) ir elektronų pernašos – 2,2',2''-(1,3,5-benzentri-il)-tris(1-fenil-1H-benzimidazolo) (TPBi) bei skyles blokuojantis – difenil[4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksido (TSPO1). Taip pat tarp emisinio sluoksnio ir anodo (ITO) įterpti elektronus blokuojantis – 1,3-bis(N-karbazolil)benzeno (mCP), skylių pernašos – 4,4'-(1,1-cikloheksandi-il)bis[N,N-bis(4-metilfenil) anilino] (TAPC) ir injekcinis – dipirazino[2,3-f:2',3'-h]chinoksalin-2,3,6,7,10,11-heksakarbonitrilo (HAT-CN) sluoksniai. Papildomi sluoksniai reikalingi tam, kad padidintų emisinio sluoksnio krūvininkų balansą. Tai reiškia, kad elektronus ir skyles blokuojantis sluoksnis yra reikalingas išvengti krūvininkų rekombinacijos ne emisiniame sluoksnyje. O elektronų ir skylių perneša leidžia užtikrinti eksitonų rekombinaciją funkciname sluoksnyje.

2.4 lentelė. Prietaisų **A** ir **B** charakteristikos

	ITO/HAT-CN/TAPC/mCP/ETL/TSPO1/TPBi/LiF/Al					
ETL	Bangos ilgiu maksimumai, nm	Įsijungimo įtampa, V	Skaistis, Cd/m ²	Maksimalus srovės efektyvumas, Cd/A	Maksimalus galios efektyvumas, lm/W	Išorinis kvantinis našumas, %
A (3:PO-T2T (1:1))	541	4,7	2937	19,7	8,4	6,5
B (5:PO-T2T (1:1))	546	4,4	9044	24,8	12,2	7,8

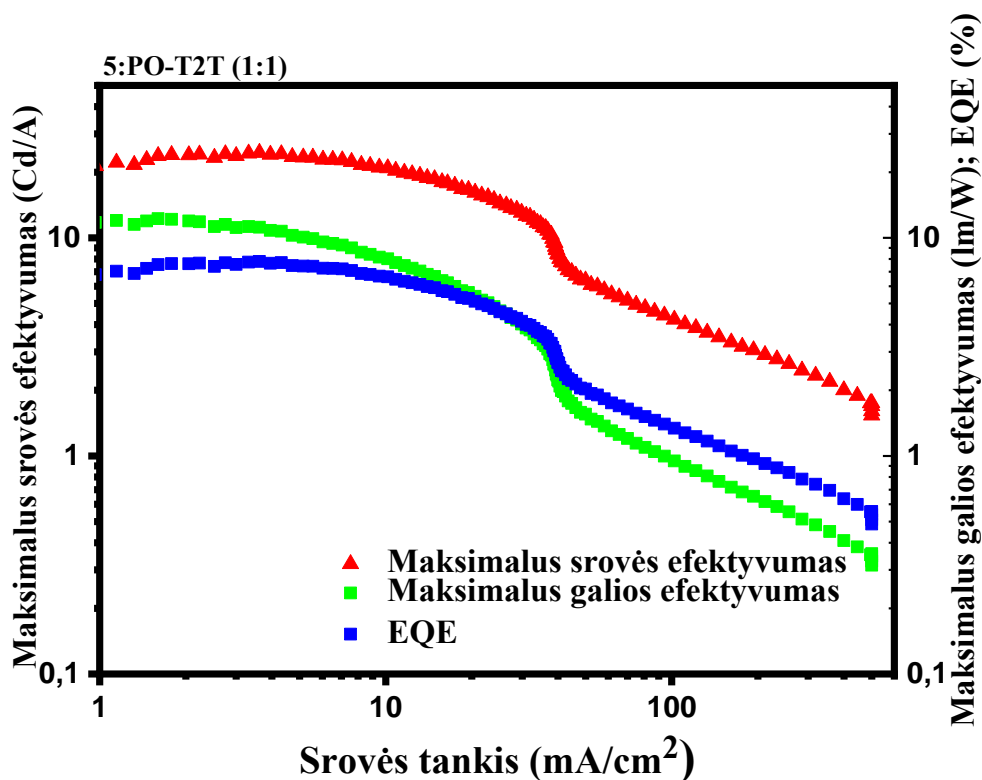
OLED'ų **A** ir **B** elektroluminescencijos spektrų maksimumai fiksuoti žalioje spektro srityje, atitinkamai esant 541 nm ir 546 nm. Ankščiau aptartos eksipleksinės sistemos **3:PO-T2T** ir **5:PO-T2T** fotosužadavimo metu emituoja žydros spalvos regione. Spalvos pokytį gali nulemti skirtingi sužadavimo būdai.

Tinkamą įrenginio struktūrą parodo ne tik emisinio sluoksnio analizė, bet ir mažos įsijungimo įtampos, rodančios gerą elektronų ir skylių injekciją bei pernašą iš katodo į emituojantį sluoksnį. Prietaisų įsijungimo įtampa siekia iki 4,7 V. Atsižvelgiant jau į paskelbtų prietaisų išorinę įtampą (2,4 V) [55], gautos vertės yra šiek tiek didesnės. Taigi galima daryti išvadą, kad įsijungimo įtampos dydžiui įtakos gali turėti tarp sluoksnių susidarę energijos barjerai, kurie išbalansuoja injektuotus krūvininkus.



2.17 pav. Prietaiso **A** srovės ir galios efektyvumo bei išorinio kvantinio našumo priklausomybė nuo srovės tankio

Nustatytos prietaisų skaisčio vertės, esant 10 V įtampai. Prietaisas **B** pasižymi didesniu ryškumu, kurio skaisčio vertė yra 9044 Cd/m². Taip pat iš grafikų (2.17 pav. ir 2.18 pav.) nustatytas prietaisų **A** ir **B** išorinis kvantinis našumas (EQE). EQE yra svarbi organinių šviesos diodų veikimą apibūdinanti savybė, nes ji nusako kokia injektuotų krūvininkų dalis virsta fotonais, kuriuos galima išspinduliuoti. Didžiausiu išoriniu kvantiniu efektyvumu pasižymi prietaisas **B**, kurio našumas siekia 7,8 %, kai maksimalus srovės ir galios efektyvumas atitinkamai yra 24,8 Cd/A, 12,2 lm/W. Šiuo metu žalių eksipleksinių OLED'ų EQE yra apie 20 % [52]. Didesnis efektyvumas reiškia mažesnę įtampą ir kartu mažesnę energijos suvartojimą bei padidėjusią veikimo trukmę, todėl gauti prietaisai nėra pakankamai efektyvūs. Mažesniai išoriniai efektyvumai įtakos gali turėti sluoksnių storiai.



2.18 pav. Prietaiso **B** srovės ir galios efektyvumo bei išorinio kvantinio našumo priklausomybė nuo srovės tankio

2.2.7. Rezultatų apibendrinimas

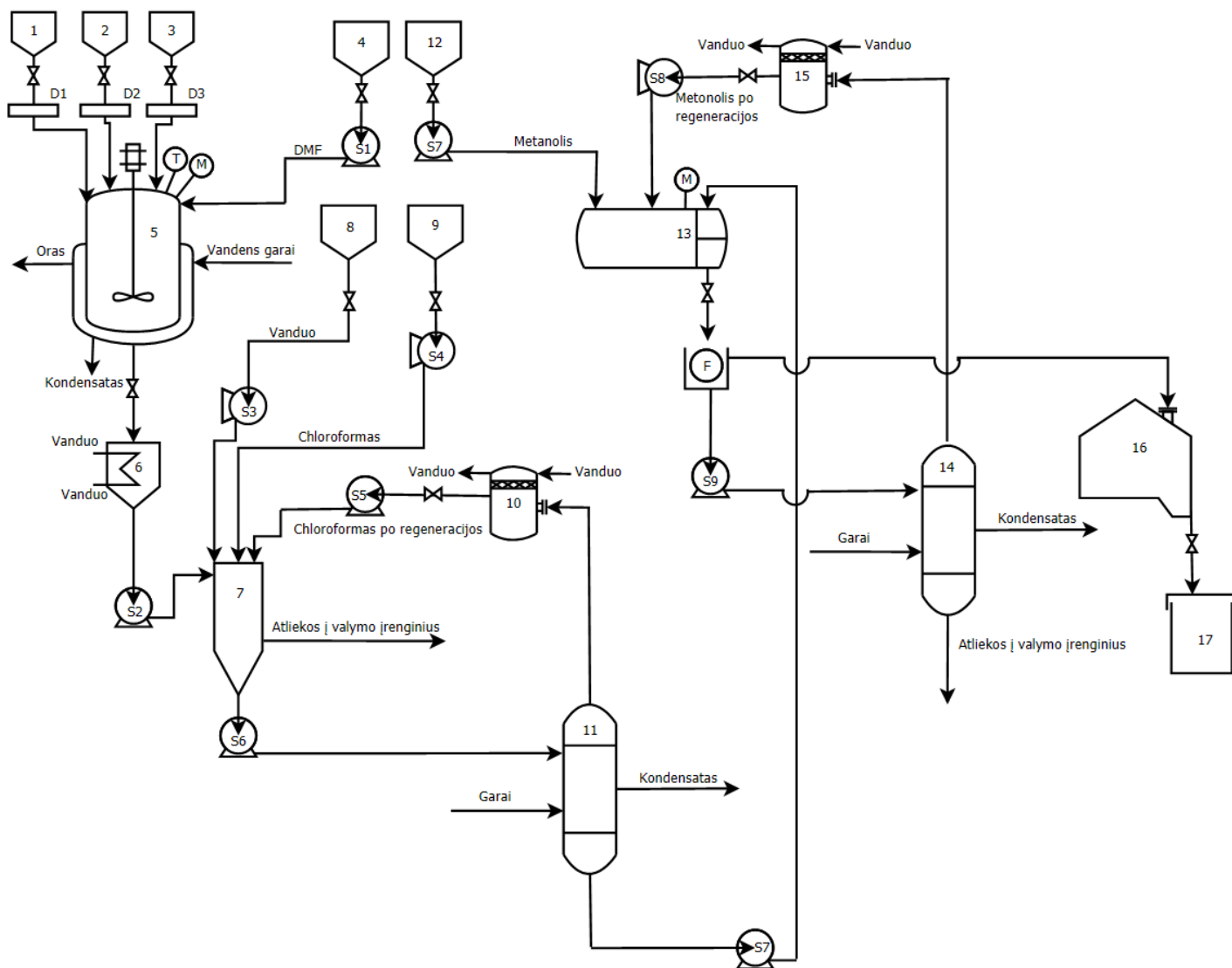
Karbazolilfragmentus turintys junginiai **3** ir **5** gali sudaryti su akceptoriumi **PO-T2T** eksipleksines sistemas OLED'ų emisiniam sluoksniui formuoti. Šie junginiai pasižymi tinkamomis optinėmis, terminėmis, elektrocheminėmis ir fotoelektrinėmis savybėmis.

Fentiazinilfragmentus turinčių darinių terminis stabilumas bei emisija nebuvo efektyvi ir pakankama sėkmingam panaudojimui aktyviuose OLED'ų sluoksniuose. Siekiant pagerinti šias charakteristikas, reikėtų optimizuoti struktūras didinant medžiagų molekulinę masę. Taigi, kitokios molekulinės struktūros (D-A-D) junginių kūrimas ir charakterizavimas galėtų būti tolesnis tyrimo objektas.

3. Rekomendacijos

3.1. Karbazolilfragmentus turinčių tarpinių junginių gavimo technologinė schema

Siekiant gauti karbazolilfragmentus turinčius tarpinius junginius, atliekama vienos stadijos sintezė ir dviejų stadijų gryninimas. Gauti tarpiniams junginiams galima pritaikyti tokią technologinę schemą, kuri pateikta 3.1 paveiksle.



3.1 pav. Tarpinio junginio gavimo technologinė schema:

1 – 3,6-di-tret-butilkarbazolo talpa, 2 – 1-brom-3,5-difluorbenzeno talpa, 3 – cezio karbonato talpa, 4 – N, N – dimetilformamido talpa, 5 – periodinio veikimo sumaišymo reaktorius, 6 – aušintuvas, 7 – ekstraktorius, 8 – vandens talpa, 9 – chloroformo talpa, 10, 15 – kondensatoriai, 11, 14 – garintuvas, 13 – būginis vakuuminis kristalizatorius, 12 – metanolio talpa, 16 – vakuuminė džiovimo kamera, 17 – tarpinio produkto talpa, S1–S9 – išcentriniai siurbiai, D1–D3 – svoriniai dozatoriai, F – būginis vakuuminis filtras

Visų žaliavų pakrovimas vykdomas rankomis, todėl pats technologinis procesas yra periodinis. Pradiniai reagentai dozuojami iš 3,6-di-tret-butilkarbazolo talpos (1), 1-brom-3,5-difluorbenzeno talpos (2) ir cezio karbonato talpos (3) santykiu 4:1:5 (3,6-di-tret-butilkarbazolas:1-brom-3,5-difluorbenzenas:cezio karbonatas) į sumaišymo reaktorių (5), kuris yra su apvalkaliniu šilumokaičiu.

Šildantysis fluidas – vandens garai. Tada iš N,N dimetilformamido talpos (4) siurbliu (S1) tiekiamas tirpiklis į talpą (5). Maišymas vykdomas 24 h, 120 °C temperatūroje. Reakcijos pabaiga fiksuojama, tikrinant pradinių reagentų kiekį reakcijos mišinyje plonasluoksnės chromatografijos metodu. Pasibaigus reakcijai mišinys tiekiamas į aušintuvą (6). Atvėsintas mišinys iki kambario temperatūros siurbliu (S2) transportuojamas į ekstraktorių (7). Taip pat į ekstraktorių (7) iš talpų (8), (9) siurbliais (S3), (S4) pumpuojamas vanduo ir chloroformas. Organinė fazė ekstrahuojama chloroformu, o neorganinė – vandeniu. Vanduo kartu su neorganinėmis medžiagomis surenkamas ir tiekiamas valyti. Iš ekstraktoriaus (7) chloroformo tirpalas siurbliu (S6) patenka į garintuvą (11), kur mišinys koncentruojamas ir tiekiamas į kristalizatorių (13). Ten kristalai plaunami metanoliu, kuris transportuojamas iš talpos (12). Chloroformo garai sukondensuojami (10) ir tirpiklis grąžinamas į ekstraktorių. Metanolis kaip ir chloroformas kondensuojamas, regeneruojamas ir toliau naudojamas kristalizavimui. Iš kristalizatoriaus (13) produktas filtruojamas (F), džiovinamas džiovykloje (16), iš kurios iškraunamas į laikymo talpą (17).

Cheminėms medžiagoms laikyti naudojamos talpos pagamintos iš aukšto tankio PPH/C (polipropileno), HDPE polietileno, PVDF (polivinildienfluorido) ir PVC (polivinilchlorido) lakštų.

Organiniams tirpikliams laikyti naudojamos šviesai nelaidžios stiklinės talpos.

Homogenizuotam mišiniui gauti parinktas nerūdijančio plieno vertikalus periodinio veikimo sumaišymo reaktorius „Jhenten“ su pašildomu korpusu ir maišykle. Darbinė temperatūra nuo -20 °C iki +300 °C, variklio galia 4 kW.

Suspensijoms transportuoti parinktas išcentrinis siurblys „Tapflo“. Korpusas pagamintas iš nerūdijančio plieno AISI304, maksimalus našumas 24 m³/h (400 l/min.), maksimalus pakėlimo aukštis 20 m. Elektros variklio galingumas siekia iki 4 kW (2800 aps/min⁻¹).

Kadangi metanolis yra nuodingas ir siekiant, kad jis nepatektų į aplinką, medžiagų kristalizavimui parinktas nerūdijančio plieno būgninis kristalizatorius. Dėl tos pačios priežasties parinktas ir vakuuminis būgninis filtras.

Medžiagų džiovinimui parinkta nerūdijančio plieno vakuuminė džiovinimo kamera „SZGVoltage“. Veikimo temperatūra reguliuojama nuo 20 °C iki 300 °C.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

4.1. Galimi pavojai

Darbo vieta: KTU Santakos slėnis, Baršausko g. 59, Kaunas 51423, Lietuva.

Naudotos medžiagos: 1,2-dichlorbenzenas, 18-kraun-6-eteris, 1-brom-3,5-difluorbenzenas, 1-brom-3-jodbenzenas, 2,4,6-trifluorfenilboro rūgštis, 2,4,6-trifluorjodbenzenas, cezio karbonatas, chloroformas, dichlormetanas, dimetilformamidas, etilacetatas, *i*-propanolis, kalio hidroksidas, kalio karbonatas, metanolis, natrio sulfatas, natrio tret-butoksidas, tetrahidrofuranas, toluenas. Medžiagų rizikos vertinimas pateiktas 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. Medžiagų rizikos vertinimas

Medžiagos	Medžiagos ar mišinio klasifikavimas
1,2-Dichlorbenzenas 	Ūmus toksiškumas, Oralinis (4 kategorija) Ūmus toksiškumas, Įkvėpimas (4 kategorija) Odos dirginimas (2 kategorija) Akių dirginimas (2 kategorija) Odos jautrinimas (1 kategorija) Specifinis toksiškumas konkrečiam organui - vienkartinis poveikis (3 kategorija), kvėpavimo sistema Ūmus toksiškumas vandens aplinkai (1 kategorija) Lėtinis toksiškumas vandens aplinkai (1 kategorija)
1-Brom-3,5-difluorbenzenas 	Degieji skysčiai (3 kategorija) Ūmus toksiškumas, oralinis (4 kategorija) Specifinis toksiškumas konkrečiam organui - kartotinis poveikis (2 kategorija) Odos dirginimas (2 kategorija) Odos jautrinimas (1 kategorija) Ūmus toksiškumas vandens aplinkai (1 kategorija) Lėtinis toksiškumas vandens aplinkai (1 kategorija)
1-Brom-3-jodbenzenas 2,4,6-Trifluorjodbenzenas Kalio karbonatas 	Odos dirginimas (2 kategorija) Akių dirginimas (2 kategorija) Specifinis toksiškumas konkrečiam organui - vienkartinis poveikis (3 kategorija), kvėpavimo sistema
2,4,6-Trifluorfenilboro rūgštis 18-Kraun-6-eteris 	Ūmus toksiškumas, oralinis (4 kategorija)
Cezio karbonatas Kalio hidroksidas	Smarkus akių pažeidimas (1 kategorija) Specifinis toksiškumas konkrečiam organui - vienkartinis poveikis (3 kategorija), kvėpavimo sistema

	<p>Metalų koroziją sukeliančios medžiagos (1 kategorija)</p>
<p>Natrio tret-butoksidas</p> 	<p>Degiosios kietosios medžiagos (1 kategorija) Savaime kaistančiosios medžiagos ir mišiniai (1 kategorija) Odos ėsdinimas (1B kategorija)</p>
<p>Dichlormetanas</p> 	<p>Odos dirginimas (2 kategorija) Akių dirginimas (2 kategorija) Kancerogeniškumas (2 kategorija) Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (2 kategorija)</p>
<p>Toluenas Tetrahidrofuranas</p> 	<p>Degieji skysčiai (2 kategorija) Odos dirginimas (2 kategorija) Toksiškumas reprodukcijai (2 kategorija) Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – kartotinis poveikis (2 kategorija) Aspiracijos pavojus (1 kategorija)</p>
<p>N, N dimetilformamidas</p> 	<p>Degieji skysčiai (3 kategorija) Ūmus toksiškumas, įkvėpimas (4 kategorija) Ūmus toksiškumas, odos (4 kategorija) Akių dirginimas (2 kategorija) Toksiškumas reprodukcijai (1B kategorija)</p>
<p>Chloroformas</p> 	<p>Ūmus toksiškumas, oralinis (4 kategorija) Ūmus toksiškumas, įkvėpimas (4 kategorija) Odos dirginimas (2 kategorija) Akių dirginimas (2 kategorija) Kancerogeniškumas (2 kategorija) Toksiškumas reprodukcijai (2 kategorija) Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – kartotinis poveikis (1 kategorija)</p>
<p>Etilacetatas I – proponolis</p> 	<p>Degieji skysčiai (2 kategorija) Akių dirginimas (2 kategorija) Specifinis toksiškumas konkrečiam organui - vienkartinis poveikis (3 kategorija), centrinė nervų sistema,</p>
<p>Metanolis</p> 	<p>Degieji skysčiai (2 kategorija) Ūmus toksiškumas, oralinis (3 kategorija) Ūmus toksiškumas, įkvėpimas (3 kategorija) Ūmus toksiškumas, odos (3 kategorija) Specifinis toksiškumas konkrečiam organui - vienkartinis poveikis (1 kategorija)</p>

4.2. Asmeninės apsauginės priemonės

Nepamiršti plauti rankas prieš pertraukas ir darbo dienos pabaigoje.

Akių ir (arba) veido apsauga. Veido skydas ir apsauginiai akiniai. Akims apsaugoti naudoti priemonės, kurios buvo išbandytos aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).

Odos apsauga. Dėvėti pirštines. Pirštines prieš naudojant turi būti patikrintos. Naudoti atitinkamą pirštinių nuėmimo būdą (neliesdami išorinio pirštinių oda. Pašalinti užterštas pirštines po naudojimo pagal taikomus įstatymus ir tinkamą laboratorinę praktiką. Nusiplauti ir nusišluostyti rankas. Pasirinktos apsauginės pirštinės turi atitikti ES direktyvos 89/686/EEB ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.

Kūno apsauga. Pilnas komplektas, apsaugantis nuo chemikalų, atsparūs užsiliepsnojimui antistatiniai apsauginiai drabužiai. Apsaugos priemonių tipas turi būti parenkamas pagal pavojingų medžiagų kiekius ir koncentracijas konkrečiose darbo vietose.

Kvėpavimo organų apsauga. Kai pavojaus vertinimas rodo, jog orą valantys respiratoriai yra tinkami, naudoti visą veidą dengiantį respiratorių su įvairios paskirties kasetėmis (JAV) arba AXBEK (EN 14387) tipo respiratorių kasetes kaip papildomas prie techninių valdymo priemonių. Jei respiratorius yra vienintelė apsaugos priemonė, naudoti visą veidą dengiantį oro tiekimo respiratorių. Naudoti respiratorius ir komponentus, kurie buvo išbandyti ir aprobuoti NIOSH (JAV) arba CEN (ES).

Poveikio aplinkai prevencija. Apsaugoti nuo tolesnių nutekėjimų ar išsiliejimų, jeigu saugu tai daryti. Neleisti naudojamoms medžiagoms patekti į nuotekas.

4.3. Priešgaisrinės priemonės

Kilus gaisrui reikia naudoti tinkamas gesinimo priemonės:

- vandens pusrslus;
- alkoholiui atsparias putas;
- sausą cheminį preparatą;
- anglies dioksidą.

Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.

4.4. Pirmosios pagalbos priemonės

Jeigu cheminė medžiaga patenka į akis, privaloma skubiai iškviešti medicinos pagalbą. Laukdami, kol atvyks medikai, plauti atmerktas akis ne trumpiau kaip 15 minučių po tekančiu vandeniu.

Patekus medžiagoms ant odos paveiktą vietą kruopščiai nuplauti su muilu ir dideliu kiekiu vandens ir skubiai kreiptis į medikus. Taip pat prarijus cheminę medžiagą, skubiai iškviešti medicinos pagalbą. Laukdami, kol atvyks medikai, skubiai kruopščiai praskalauti burną, gerti daug vandens, skatinti vėmimą.

Išvados

1. Susintetinti ir ištirti karbazolo ir fentiazino dariniai, turintys trifluofenilfragmentą.
2. Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta, kad galutinių junginių destrukcijos temperatūros išsidėsto nuo 277 °C iki 384 °C. Diferencinės kalorimetrijos metodu nustatyta, kad aukščiausia lydymosi temperatūra pasižymi 9,9'-(2,4,6-trifluor-[1,1'-bifenil]-3',5'-il)bis(3,6-di-tret-butylkarbazolas) (292 °C). Taip pat nustatyta, jog 10-(2,4,6-trifluorfenil)-3,7-di-tret-butylfentiazinas ir 9-(2,4,6-trifluorfenil)-3,6-di-tret-butylkarbazolas gali sudaryti molekulinis stiklus, kurių stiklėjimo temperatūros atitinkamai yra 147 °C ir 208 °C. Kitų medžiagų stiklėjimo temperatūros neužfiksuotos.
3. Trifluorfenil- ir fentiazinil- bei karbazolilfragmentus turinčių junginiai fluorescuoja mėlynai žalioje spektro srityje. Iš fosforescencijos spektrų nustatytos tripletinės vertės yra 2,58–2,88 eV.
4. Ciklinės voltamperimetrijos metodu nustatyta, kad trifluorfenilfragmentą turintiems junginiams būdinga grįžtamoji oksidacija. Jų oksidacijos potencialiai kinta intervale nuo 0,052 V iki 0,45 V, o tirpalų jonizacijos potencialai svyruoja nuo 4,85eV iki 5,25 eV.
5. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatyta, kad medžiagų sluoksnių jonizacijos potencialų vertės priklauso nuo donorinio fragmento. Karbazolilfragmentus turinčių junginių jonizacijos potencialų vertės yra aukštesnės ir išsidėsto nuo 5,94 eV iki 6,19 eV, o fentiazinilfragmentus turinčių junginių jonizacijos potencialo vertės yra žemesnės (5,71 eV ir 5,84 eV).
6. Kserografiniu lėkio trukmės metodu nustatyta, kad 10-(2,4,6-trifluorfenil)-3,7-di-tret-butylfentiazino ir 9,9'-(2,4,6-trifluor-[1,1'-bifenil]-3',5'-il)bis(3,6-di-tret-butylkarbazolo) grynu sluoksnių skylių dreifiniai judriai yra $2,74 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ir $6,38 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $7,7 \times 10^5 \text{ V}^{1/2}\text{cm}^{1/2}$ stiprio elektros lauke, 25 °C temperatūroje. Taip pat pavyko užfiksuoti 10-(2,4,6-trifluorfenil)-3,7-di-tret-butylfentiazino elektronų dreifinį judrį ($1,02 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $4 \times 10^5 \text{ V}^{1/2}\text{cm}^{1/2}$ stiprio elektros lauke).
7. Dėl palankių tripletinių energijos verčių 9-(2,4,6-trifluor-[1,1'-bifenil]-3'-il)-3,6-di-tret-butylkarbazolas ir 9,9'-(2,4,6-trifluor-[1,1'-bifenil]-3',5'-il)bis(3,6-di-tret-butylkarbazolas) buvo panaudoti ekspleksų gamybai.
8. 9-(2,4,6-trifluor-[1,1'-bifenil]-3'-il)-3,6-di-tret-butylkarbazolas ir 9,9'-(2,4,6-trifluor-[1,1'-bifenil]-3',5'-il)bis(3,6-di-tret-butylkarbazolas) su akceptoriumi 2,4,6-tris[3-(difenilfosfinil)fenil]-1,3,5-triazinu kaip eksipleksinės sistemos buvo panaudotos organinių šviesos diodų emisiniame sluoksnyje. Jų išorinis kvantinis efektyvumas siekia 7,8 %.
9. Sudaryta karbazolilfragmentą turinčio tarpinio junginio gavimo technologinė linija.

Literatūros sąrašas

1. WEI, Qiang, et al. Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6 (20), 1800512. ISSN 2195-1071.
2. DUGGAL, Anil R., et al. Solution-processed organic light-emitting diodes for lighting. *Journal of display technology*, 2007, 3 (2), 184-192. ISSN 1558-9323.
3. JEONG, Hyocheol, et al. Recent progress in the use of fluorescent and phosphorescent organic compounds for organic light-emitting diode lighting. *Journal of Photonics for Energy*, 2015, 5 (1), 057608. ISSN 1947-7988.
4. HO, Szuheng, et al. Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes. *Journal of Photonics for Energy*, 2015, 5 (1), 057611. ISSN 1947-7988.
5. GRIGALEVIČIUS Saulius. *Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008. ISBN 9789955203056.
6. AMMERMANN, Dirk, et al. Multilayer organic light emitting diodes for flat panel displays. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTRONICS AND COMMUNICATIONS*, 1996, (50), 327-333. ISSN 1434-8411.
7. KARZAZI, Y. Organic light emitting diodes: Devices and applications. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2014, 5 (1), 1-12.
8. KE, Lin. Indium-tin-oxide-free organic light-emitting device. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2006, 53 (6), 1483-1486. ISSN 0018-9383.
9. FRIEND, R. H. Electroluminescence in conjugated polymers. *nature*, 1999, 397 (6715), 121. ISSN 1476-4687.
10. MIKULIS, Giedrius. *Organinių medžiagų sluoksnio formavimas magnetiniame lauke*. 2016. Vilniaus universitetas.
11. BUŽAVAITĖ, Ernesta. *Mėlynos šviesos organinių šviesą emituojančių prietaisų chinolino pagrindu formavimas bei fotoelektrinių savybių tyrimas*. 2017. Vilniaus universitetas.
12. TSUJIMURA, Takatoshi. *OLED display fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2017. ISBN 1119187311.
13. LEE, Eungki. Simulation of the thin-film thickness distribution for an OLED thermal evaporation process. *Vacuum*, 2009, 83 (5), 848-852. ISSN 0042-207X.
14. INGRAM, Grayson L.; LU, Zheng-Hong. Design principles for highly efficient organic light-emitting diodes. *Journal of Photonics for Energy*, 2014, 4 (1), 040993. ISSN 1947-7988.
15. VOLZ, Daniel. Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays. *Journal of Photonics for Energy*, 2016, 6 (2), 020901. ISSN 1947-7988.
16. SINGH-RACHFORD, Tanya N.; CASTELLANO, Felix N. Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254 (21-22), 2560-2573. ISSN 0010-8545.
17. IMBRASAS, Paulius. *Trečios kartos organinių šviestukų su naujais triazino junginiais optimizavimas*. 2017. Vilniaus universitetas.
18. SEREVIČIUS, Tomas. *Molekulinių spinduolių optimizacija naujos kartos organiniams šviestukams*. 2015. Vilniaus universitetas.

19. IM, Yirang. Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters. *Chemistry of Materials*, 2017, 29 (5), 1946-1963. ISSN 0897-4756.
20. YERSIN, Hartmut. *Highly efficient OLEDs: Materials based on thermally activated delayed fluorescence*. Wiley-VCH, 2018. ISBN 3527339000.
21. DOS SANTOS, Paloma L.; DIAS, Fernando B.; MONKMAN, Andrew P. Investigation of the mechanisms giving rise to TADF in exciplex states. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120 (32), 18259-18267. ISSN 1932-7447.
22. PANDER, PIOTR, et al. Analysis of exciplex emitters. *Disp. Imaging*, 2017, (2), 265-277.
23. SARMA, Monima; WONG, Ken-Tsung. Exciplex: An intermolecular charge-transfer approach for TADF. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10 (23), 19279-19304. ISSN 1944-8244.
24. KIM, Kwang Jong, et al. A new rigid diindolocarbazole donor moiety for high quantum efficiency thermally activated delayed fluorescence emitter. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6 (6), 1343-1348.
25. GENG, Yan, et al. Molecular Design for Blue Thermal Activated Delayed Fluorescence Materials: Substitution Position Effect. *Chemistry Letters*, 2017, 46 (10), 1490-1492. ISSN 0366-7022.
26. LIU, Yuchao, et al. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nature Reviews Materials*, 2018, (3), 18020. ISSN 2058-8437.
27. CHEN, Zhihui, et al. Fluorinated dithienylethene–naphthalenediimide copolymers for high-mobility n-channel field-effect transistors. *Macromolecules*, 2017, 50 (16), 6098-6107. ISSN 0024-9297.
28. LI, Yun, et al. The role of fluorine-substitution on the π -bridge in constructing effective thermally activated delayed fluorescence molecules. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6 (20), 5536-5541.
29. JIANG, Hongji; SUN, Jian; ZHANG, Jinlong. A review on synthesis of carbazole-based chromophores as organic light-emitting materials. *Current Organic Chemistry*, 2012, 16 (17), 2014-2025. ISSN 1385-2728.
30. WEX, Brigitte; KAAFARANI, Bilal R. Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5 (34), 8622-8653.
31. ZHU, Xiang-Dong. A sky-blue thermally activated delayed fluorescence emitter based on multimodified carbazole donor for efficient organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 2019, (68), 113-120. ISSN 1566-1199.
32. TANAKA, Hiroyuki. Dual intramolecular charge-transfer fluorescence derived from a phenothiazine-triphenyltriazine derivative. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118 (29), 15985-15994. ISSN 1932-7447.
33. GRITZNER, G.; KUTA, J. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents (Recommendations 1983). *Pure and applied chemistry*, 1984, 56 (4), 461-466. ISSN 1365-3075.
34. KAAFARANI, Bilal R. Bis (carbazolyl) derivatives of pyrene and tetrahydropyrene: synthesis, structures, optical properties, electrochemistry, and electroluminescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1 (8), 1638-1650.

35. MIYAMOTO, Eiichi; YAMAGUCHI, Y.; YOKOYAMA, M. Ionization potential of organic pigment film by atmospheric photoelectron emission analysis. *Electrography*, 1989, (28), 364-370.
36. KUKHTA, Nadzeya A., et al. Structure–property relationships of star-shaped blue-emitting charge-transporting 1, 3, 5-triphenylbenzene derivatives. *Dyes and Pigments*, 2015, (117), 122-132.
37. BERGER, S. B.; ENCK, R. C. Xerographic time-of-flight: A powerful technique for space charge measurement in selenium photoreceptors. In: *Proceedings of the International Symposium on Industrial Uses of Selenium and Tellurium, October 21–23, 1980, the Sheraton Centre Hotel, Toronto, Ontario, Canada*. 1980. p. 166. ISBN 0123884349.
38. HARWOOD, L. M.; MOODY, C. J. Dry Flash'column chromatography. *Experimental organic chemistry, principles and practice*. Blackwell Science, Oxford, 1989, 185-188.
39. GUDEIKA, Dalius, et al. Synthesis and properties of the derivatives of triphenylamine and 1, 8-naphthalimide with the olefinic linkages between chromophores. *RSC Advances*, 2016, 6 (3), 2191-2201.
40. KORMOS, Attila. Synthesis and anion recognition studies of novel 5, 5-dioxidophenothiazine-1, 9-diamides. *Tetrahedron*, 2012, 68 (35), 7063-7069. ISSN 0040-4020.
41. MANGIONE, Maria Ines; SPANEVELLO, Rolando Angel; ANZARDI, M. B. Efficient and straightforward click synthesis of structurally related dendritic triazoles. *RSC Advances*, 2017, 7 (75), 47681-47688.
42. CHEN, Hung-Yang; CHEN, Chin-Ti; CHEN, Chao-Tsen. Synthesis and characterization of a new series of blue fluorescent 2, 6-linked 9, 10-diphenylanthrylenephenylene copolymers and their application for polymer light-emitting diodes. *Macromolecules*, 2010, 43 (8), 3613-3623. ISSN 0024-9297.
43. SONG, Wook; LEE, Ha Lim; LEE, Jun Yeob. High triplet energy exciplex hosts for deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5 (24), 5923-5929.
44. PARK, Youngil, et al. Highly efficient new hole injection materials for OLEDs based on dimeric phenothiazine and phenoxazine derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (11), 4843-4850. ISSN 1932-7447.
45. LIANG, Jiao-Jiao, et al. A blue thermally activated delayed fluorescence emitter developed by appending a fluorene moiety to a carbazole donor with meta-linkage for high-efficiency OLEDs. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, 2 (5), 917-922.
46. MAKUŠKA, R. Polimerų tyrimo metodai. 2012.
47. TOMKEVICIENE, A. Dimethyldiphenylamino-substituted carbazoles as electronically active molecular materials. *Dyes and Pigments*, 2013, 96 (2), 574-580. ISSN 0143-7208.
48. DEAN, John Aurie. *Lange's handbook of chemistry*. New York; London: McGraw-Hill, Inc., 1999. ISBN 0070163847.
49. MATULIS, D. Baltymų fizikinė chemija. Kaunas, Technologija, 2008, 2-2.
50. SHIN, Hyun, et al. Sky-Blue Phosphorescent OLEDs with 34.1 % External Quantum Efficiency Using a Low Refractive Index Electron Transporting Layer. *Advanced Materials*, 2016, 28 (24), 4920-4925. ISSN 0935-9648.

51. HUNG, Wen-Yi, et al. The first tandem, all-exciplex-based WOLED. *Scientific reports*, 2014, (4), 5161. ISSN 2045-2322.
52. CHAPRAN, Marian, et al. Realizing 20 % External Quantum Efficiency in Electroluminescence with Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Exciplex. *ACS applied materials & interfaces*, 2019. ISSN 1944-8244.
53. TSE, S. C., et al. Materials, Processing, Devices and Applications Edited by Franky So. Chapter 3. Charge transport and injection in amorphous organic semiconductors. Taylor & Francis Group. New York. *Organic Electronics*. 71–74.
54. KRUCAITE, G., et al. Twin derivatives of fluorophenyl, difluorophenyl or trifluorophenyl substituted carbazoles as electroactive amorphous materials. *Synthetic Metals*, 2015, (203), 122-126. ISSN 0379-6779.
55. HUNG, Yi-Tzu, et al. Exciplex Cohosts Employing Nonconjugated Linked Dicarbazole Donors for Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence-Based Organic Light-Emitting Diodes. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10 (40), 34435-34442.