

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

EIGIRDAS SKUODIS

**CIANGRUPES TURINČIŲ BIPOLINIŲ SPINDUOLIŲ SINTEZĖ
IR SAVYBĖS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (T 008)

2019, Kaunas

Disertacija rengta 2014–2018 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

Mokslinė vadovė:

Dr. Aušra TOMKEVIČIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008)

Redagavo: Inga Nanartonytė (Leidykla „Technologija“)

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008) – **pirmininkas**;

Dr. Šarūnas MEŠKINIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

Prof. dr. Edvinas ORENTAS (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003);

Dr. Arvydas RUSECKAS (Šv. Endrių universitetas, Škotija, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

Dr. Jūratė SIMOKAITIENĖ (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. birželio 20 d. 14 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

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

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

Disertacijos santrauka išsiųsta 2019 m. gegužės 20 d.

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

1. ĮVADAS

Pastarąjį šimtmetį, sparčiai plėtojantis fizikos ir chemijos mokslui, besivystant inžinerijai bei pramonei, naujos technologijos tapo neatsiejama šiandienos pasaulio dalimi. Pirmasis dirbtinis šviesos šaltinis – ugnis – buvo pamirštas, kai elektros energija tapo prieinama, pigi ir elektrinis apšvietimas greitai pakeitė pavojų keliančią ugnį. Senosios elektrinio apšvietimo technologijos, tokios kaip kaitrinė lempa, o dabar ir fluorescencinė lempa, tampa atgyvena ir šviesos diodų technologija visame pasaulyje įsitvirtina apšvietimo prietaisų rinkoje. Neorganiniai šviesos diodai yra labai efektyvūs, patikimi ir ilgaamžiai, tačiau brangi gamyba riboja jų pritaikymą, be to, sudėtinga išgauti norimą šviesos spalvą.

Organiniai šviesos diodai (OLED) nėra tokie efektyvūs ir ilgaamžiai kaip neorganiniai, tačiau dėl galimybės pagaminti didelio ploto, lanksčius prietaisus ir didelio šviesos spalvų pasirinkimo jie yra pritaikomi lanksčiųjų bei jutiklinių ekranų gamybai. Vis dėlto organinių šviesos diodų efektyvumas, skautis ir ilgaamžiškumas yra daug mažesni už neorganinių analogų, be to, daugiasluoksnių struktūrų organiniams šviesos diodams gamyba yra ilgas ir sudėtingas procesas. Didžiausi organinių prietaisų trūkumai yra nedidelis mėlyną šviesą skleidžiančių prietaisų efektyvumas, neilga prietaisų darbo trukmė, ilga ir brangi daugiasluoksnių struktūrų gamyba. Siekiant išspręsti iškilusias problemas, bandoma gauti naujas organines medžiagas, kurioms keliami šie reikalavimai:

- 1) didelė fotoluminescencijos kvantinė išieiga;
- 2) didelis krūvininkų judris;
- 3) norima liuminescencijos spalva;
- 4) elektrocheminis ir morfologinis medžiagų stabilumas;
- 5) lengva ir pigi medžiagų sintezė;
- 6) suderinamumas su kitomis medžiagomis prietaiso struktūroje.

OLED efektyvumą ir ilgaamžiškumą lemia daug veiksnių. Didelę įtaką prietaiso ilgaamžiškumui daro jo struktūrinių sluoksnių storio tolygumas visame sluoksnio plote. Tolygūs sluoksniai gaunami vakuuminio užgarinimo technologija arba liejimo iš tirpalų metodais. Liejimo iš tirpalų metodas yra pigesnis, tačiau šiuo būdu kokybiški sluoksniai gaunami tik iš tinkamas morfologines savybes turinčių medžiagų. Kitas svarbus veiksnys yra medžiagų parinkimas prietaiso funkciniams sluoksniams formuoti. Medžiagų sluoksnių tarpusavio suderinamumas turi ypač didelę įtaką prietaiso efektyvumui. Pačią didžiausią įtaką turi spinduolio fizikinės savybės ir galimybės suderinti jį su matrica.

Pagal spinduolio tipus OLED skirstomi į tris grupes. Pirmosios kartos OLED turi fluorescuojančius spinduolius ir jų didžiausias teorinis efektyvumas nesiekia 25 %, realybėje jis kelis kartus mažesnis. Antrosios kartos OLED turi fosforescuojančius spinduolius. Šio tipo prietaisai yra labai efektyvūs, tačiau

spinduoliams naudojami brangūs ir mažai stabilūs iridžio ar kitų retųjų metalų organiniai kompleksai. Bemetaliai organiniai fosforescuojantys spinduoliai nėra itin efektyvūs. Trečiosios kartos OLED pasižymi termiškai aktyvinta uždelstąja fluorescencija (TADF). Kaip ir pirmosios kartos prietaisai, trečiosios kartos OLED gali būti pagaminti be brangiųjų retųjų metalų kompleksų ir pasiektas prietaisų efektyvumas yra gana didelis, kelis kartus lenkiantis pirmosios kartos prietaisų efektyvumą. TADF spinduoliai sintetunami iš dviejų pagrindinių struktūrinių dalių, iš kurių viena pasižymi elektronų donorinėmis, kita – elektronų akceptorinėmis savybėmis. Galimybė naudoti eilę elektrononorinių chromoforų bei eilę akceptorinių blokų leidžia planuoti aibę struktūrų ir gauti norimas medžiagų savybes, todėl yra perspektyvu tirti medžiagas, skirtas trečiosios kartos OLED spinduoliams¹⁻⁶.

Šio **darbo tikslas** – perspektyvių donoro ir cianoakceptoriaus junginių sintezė, tyrimas ir jų pritaikymas trečiosios kartos OLED struktūroms formuoti.

Tikslui įgyvendinti išsikelti šie **uždaviniai**:

1. Sumodeliuoti, susintetinti ir ištirti cianfenil- ar ciankarbazolilgrupės turinčius karbazolo darinius.
2. Susintetinti ir ištirti izoftalonitrilo darinius, įvertinti skirtingų donorų įtaką junginių savybėms.
3. Susintetinti ir ištirti dicianfenilpiridino darinius, įvertinti jų emisijos ypatybes.
4. Suformuoti OLED struktūras naudojant perspektyviausius junginius ir ištirti jų savybes.

Pagrindiniai disertacijos ginamieji teiginiai

1. 1,3-bis(9,9-dimetilakridan-10-il)-4,6-izoftalonitrilas yra perspektyvi medžiaga žaliųjų organinių šviesos diodų emiteriams.
2. Izoftalonitrilo dariniai pasižymi mažais singletinės bei tripletinės energijų skirtumais, siekiančiais 0,02–0,06 eV, ir termiškai aktyvinta uždelstąja fluorescencija.
3. Dicianfenilpiridino dariniai pasižymi didele tripletinės būsenos energija, viršijančia 2,7 eV.

Darbo naujumas

Susintetintos trys serijos naujų karbazolo, izoftalonitrilo ir dicianfenilpiridino junginių, ištirtos jų savybės ir atlikti teoriniai junginių savybių skaičiavimai. Perspektyvūs susintetinti spinduoliai 3-(2,7-diciankarbazol-9H-il)-9H-etilkarbazolas, 1,3-bis(9,9-dimetilakridan-10-il)-4,6-izoftalonitrilas, 4,6-bis(3,6-dimetoksikarbazol-9H-il) izoftalonitrilas ir 4,6-bis(2,7-dimetoksikarbazol-9H-il)izoftalonitrilas panaudoti formuojant OLED struktūras ir ištirtos sukonstruotų prietaisų savybės. Naudojant 1,3-bis(9,9-dimetilakridan-10-il)-4,6-izoftalonitrilo spinduolį OLED struktūroje pasiektas 22,5 % didžiausias išorinis kvantinis efektyvumas.

Darbo aktualumas

Ištirus susintetintus darinius nustatyta, jog 3-(2,7-dicianokarbazol-9H-il)-9H-etilkarbazolas, 1,3-bis(9,9-dimetilakridan-10-il)-4,6-izoftalonitrilas, 4,6-bis(3,6-dimetoksikarbazol-9H-il)-izoftalonitrilas bei 4,6-bis(2,7-dimetoksikarbazol-9H-il)-izoftalonitrilas yra tinkami junginiai OLED struktūrose kaip emiteriai. Organinis šviesos diodas su 1,3-bis(9,9-dimetilakridan-10-il)-4,6-izoftalonitrilo emiteriu pasižymi dideliu efektyvumu.

Autoriaus indėlis

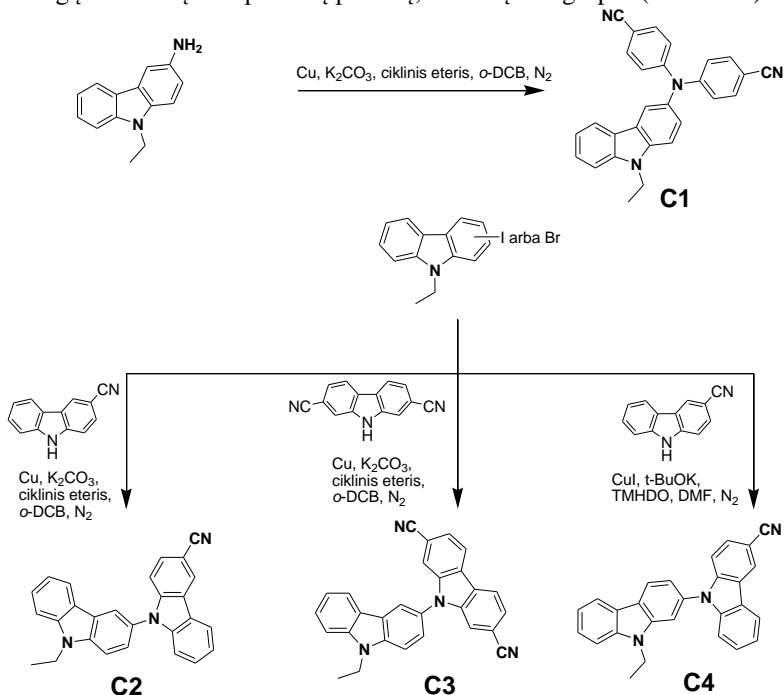
Autorius susintetino, išgrynino ir charakterizavo junginius. Taip pat ištūrė susintetintų darinių optines, fotofizikines ir elektrochemines savybes, nustatė jų lydymosi temperatūrą. Terminės savybės buvo ištirtos su KTU darbuotojų pagalba. Krūvininkų judrio, jonizacijos potencialo, rentgeno difrakcinės analizės tyrimus atliko, organinius šviesos diodus pagamino ir charakterizavo KTU Polimerų chemijos ir technologijos katedros darbuotojai dr. D. Volyniuk, O. Bezikonny, dr. A. Bučinskas. Teoriniai skaičiavimai atlikti bendradarbiaujant su dr. G. Sini iš Cergy-Pontoise universiteto.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Cianfenil- bei ciankarbazolildariniai ir jų savybės

2.1.1. Sintezė

Cianfenil- ir ciankarbazolilgrupės turintys karbazolo dariniai **C1** ir **C2–C4**, aprašomi šiame darbe, yra sudaryti iš karbazolo – elektronų donoro ir skirtingų elektronų akceptorinių pakaitų, turinčių ciangrupes (**1 schema**).



1 schema. Cianfenil- ir ciankarbazolildarinių sintezė

Junginiai **C1–C4** buvo gauti aromatiniams aminams reaguojant su 1-cian-4-jodbenzenu (**C1** atveju) ar 3-jod-9-etilkarbazolu (**C2** ir **C3** atvejais), ar 2-brom-9-etilkarbazolu (**C4** atveju) kryžminio jungimosi būdu (**1 schema**), dalyvaujant elementiniam variui ar vario (I) jodidui ir kalio karbonato ar kalio tertbutoksido bazei. Gauti junginiai buvo išskirti kolonėlinės chromatografijos metodu ir perkristalinti iš organinių tirpiklių. Junginių molekulinė sandara buvo patvirtinta branduolių magnetinio rezonanso (BMR), infraraudonosios spektroskopijos (FT-IR), masių spektrometrijos (MS) ir elementinės analizės metodais.

2.1.2. Terminės, elektrocheminės ir fotofizikinės savybės

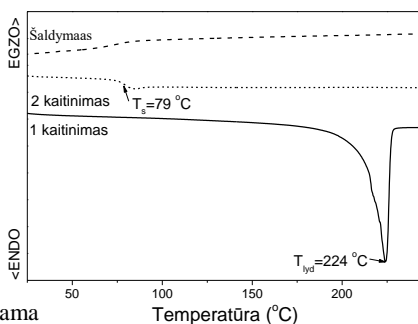
Susintetintų darinių **C1–C4** terminės savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) bei termogravimetrinės analizės (TGA) metodais, charakteristikos pateiktos **1 lent.** Susintetinti junginiai pasižymi vidutiniu terminiu stabilumu, jų 5 % masės nuostolių temperatūra ($T_{-5\%}$) yra didesnė nei 300 °C. Didžiausiu terminiu stabilumu pasižymi diciankarbazolilgrupės turintis darinys **C3**, jo $T_{-5\%}$ siekia 359 °C. Iš DSK termogramų nustatyta, jog visi susintetinti junginiai yra kristalinės medžiagos. Pirmojo DSK kaitinimo metu užfiksuotas endoterminis lydymosi signalas. Šaldant kristalizacija nevyko, o antrojo DSK kaitinimo metu vyko tik stiklo virsmas skysčiu. Tai rodo, kad susintetinti dariniai gali sudaryti stabilius molekulinis stiklus. Junginio **C2** DSK kreivės pavaizduotos **1 pav.**

Aukščiausia stiklėjimo temperatūra T_s (111 °C) pasižymėjo junginys **C3**, turintis diciankarbazolilgrupės. O dėl mažesnio difenilaminofragmento suvaržymo junginio **C1** stiklėjimo temperatūra buvo žemiausia (77 °C).

1 lentelė. Darinių **C1–C4** terminės savybės

Junginys	T_{lyd} , °C	T_s , °C	$T_{-5\%}$, °C
C1	176	77	333
C2	224	79	302
C3	261	111	359
C4	191	93	320

Čia T_{lyd} – lydymosi temperatūra, T_s – stiklėjimo temperatūra, $T_{-5\%}$ – 5 % masės nuostolių temperatūra.



1 pav. Junginio **C2** DSK termograma

Susintetintų darinių **C1–C4** elektrocheminės savybės buvo ištirtos ciklinės voltamperometrijos metodu (CV), jonizacijos potencialai išmatuoti elektronų fotoemisijos ore metodu, gauti rezultatai pateikti **2 lent.** CV tyrimas buvo atliktas vadovaujantis literatūroje aprašyta metodika⁷. CV metodu nustatyta, jog visi susintetinti junginiai, išskyrus darinį **C1**, pasižymi negrįžtama oksidacija. Junginių **C2**, **C3** bei **C4** elektrocheminį nestabilumą lėmė reaktyvių C-3 bei C-6 padėčių karbazolo aromatiniame žiede buvimas⁸. Tiriant junginius **C2** ir **C4** CV metodu nebuvo užfiksuotas redukcijos potencialas (E_{red}).

Jonizacijos potencialo (IP_{CV}) reikšmės, nustatytos pagal junginių **C1–C4** oksidacijos pradžios potencialą (E_{ox}), išsidėsto intervale 5,35–5,69 eV, o darinių **C1** ir **C3** elektroninio giminingumo (EA_{CV}) vertės, nustatytos pagal redukcijos pradžios potencialą, atitinkamai yra nuo 2,73 iki 3 eV. Mažiausia IP_{CV} vertė pasižymi darinys **C1**, turintis diciandifenilamino pakaitus.

2 lentelė. Darinių **C1–C4** elektrocheminės, fotofizinės ir krūvininkų pernašos charakteristikos

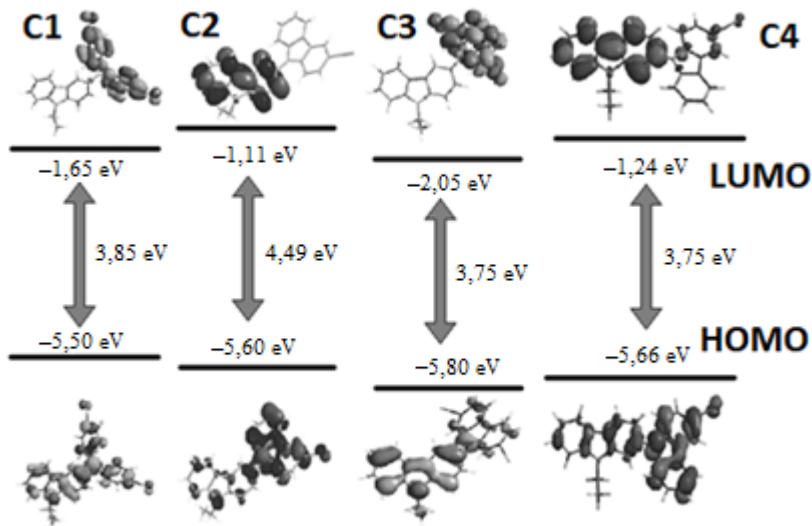
	$E_{\text{red}},^a$ V	$E_{\text{ox}},^a$ V	$IP_{\text{CV}},^b$ eV	$EA_{\text{CV}},^b$ eV	$IP_{\text{PE}},^c$ eV	$IP,^d$ eV	$\mu_s,^e$ cm^2/Vs
C1	-2,07	0,54	5,34	2,73	5,60	5,50	$1,05 \cdot 10^{-6}$
C2	–*	0,84	5,64	–	5,63	5,56	$2,24 \cdot 10^{-5}$
C3	-1,97	0,77	5,57	2,83	5,58	5,80	$4,77 \cdot 10^{-5}$
C4	–*	0,89	5,69	–	5,75	5,66	–*

^a nustatyta CV eksperimentu; ^b IP_{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $IP_{\text{CV}} = (E_{\text{ox}} + 4,8)$; EA_{CV} vertės apskaičiuotos naudojant formulę $EA_{\text{CV}} = (E_{\text{red}} + 4,8)$; ^c nustatyta elektronų fotoemisijos ore metodu; ^d teoriškai apskaičiuota; ^e krūvininkų pernašos vertės esant $3,6 \cdot 10^5$ V/cm elektrinio lauko stipriui.

* neužfiksuota.

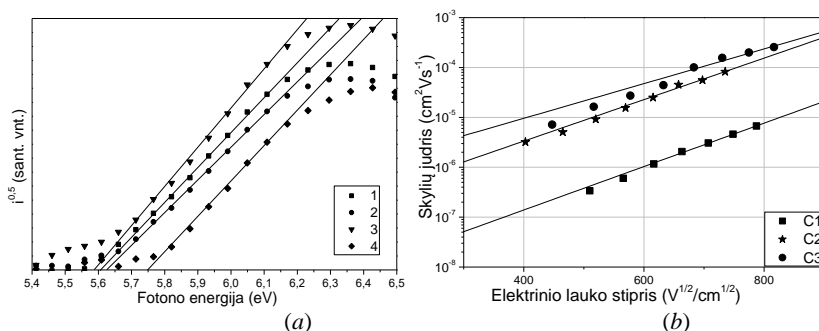
Svarbus medžiagų, skirtų OLED struktūroms formuoti, parametras yra jonizacijos potencialas, apibūdinantis darbą, reikalingą išlaisvinti elektronui sužadinant molekulę. Junginių **C1–C4** kietosios būsenos sluoksnių elektronų fotoemisijos spektrai pateikti **2 pav.** *a* dalyje. Nustatytos jonizacijos potencialo (IP_{PE}) reikšmės išsidėsto intervale nuo 5,58 iki 5,75 eV. Mažiausia IP_{PE} reikšmė (5,58 eV) pasižymėjo diciankarbazolilgrupę turintis junginys **C3**. Įvairiais tyrimo metodais nustatytos susintetintų junginių jonizacijos potencialų reikšmės (IP_{CV} , IP_{PE} ir teorinės IP) mažai koreliuoja. Tai galėjo lemti skirtingos eksperimentų sąlygos.

Susintetintų junginių optimizuotų struktūrų aukščiausių užimtų (toliau – HOMO) ir žemiausių laisvų (toliau – LUMO) molekulinėse orbitalių energijos vertės pateiktos **2 pav.** Elektronų tankis HOMO lygmenyje yra pasiskirstęs per visą molekulės ilgį. LUMO lygmenyje elektronai yra labiau susitelkę akceptorinėse grupėse.



2 pav. Energijos lygmenų diagrama ir junginių C1–C4 molekulinės orbitalės (B3LYP/6-31G(d,p))

Karbazolo darinių krūvininkų pernašos savybės buvo įvertintos kserografiniu lėkio trukmės metodu⁹ (angl. *XToF – xerographic time-of-flight*). Darinių C1–C3 sluoksniai charakterizuoti dispersine skylių pernaša su skylių judrio reikšmėmis (2 lent.).



3 pav. Junginių C1–C4 elektronų fotoemisijos spektrai (a); junginių sluoksnių skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio (b)

Diciankarbazolilgrupę turintis junginys C3 pasižymėjo didžiausiu skylių dreifiniu judriu, lygiu $4,77 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ esant $3,6 \cdot 10^5 \text{V/cm}$ elektrinio lauko stipriui. O tiriant darinį C4 nebuvo užfiksuota krūvininkų pernaša. Tai galėjo lemti didelis junginio kristališkumas.

Buvo užrašyti junginių **C1–C4** praskiestų tetrahidrofurano (THF, 10^{-5} M) tirpalų (**4 pav.**) ir jų gryųjų sluoksnių sugerties ir fluorescencijos spektrai, gautos charakteristikos pateiktos **3 lent.** Iš sugerties juostos krašto apskaičiuotas susintetintų junginių draustinės juostos plotis (E_g^{opt}). Dėl stipresnės tarpmolekulinės sąveikos susintetintų junginių sluoksnių E_g^{opt} vertės, išskyrus junginio **C4**, mažesnės nei atitinkamai junginių praskiestų THF tirpalų.

Susintetintų junginių praskiestų THF tirpalų bei jų sluoksnių fotoluminescencijos kvantinės išeigos (angl. *PLQY* – *photoluminescence quantum yield*) pateiktos **3 lent.** Didžiausia *PLQY* reikšmė nustatyta tiriant karbazolo darinį **C3**, turintį diciankarbazolilgrupę: **C3** praskiesto THF tirpalo *PLQY* = 50 %, **C3** grynojo sluoksnio *PLQY* = 26 %. Junginio **C1** sluoksnio *PLQY* reikšmė (14 %) beveik lygi **C1** praskiesto THF tirpalo *PLQY* reikšmei (15 %). Kadangi dicianfenilaminogrupę turintis karbazolo darinys **C1** turi daugiau laisvės ryšių C–N sukimuisi, palyginti su ciankarbazolildariniais **C2–C4**, galima manyti, kad tokią junginio **C1** kietojo sluoksnio *PLQY* vertę lėmė agregacijos indukuotos emisijos padidėjimas¹⁰.

3 lentelė. Darinių **C1–C4** optinės ir fotofizikinės savybės

	Praskiestas THF tirpalas				E_{S1} , eV	E_{T1} , eV	ΔE_{ST} , eV
	UV: $\lambda_{pradžia}$, nm	E_g^{opt} , eV	λ_{max}^{PL} , nm	<i>PLQY</i> , %			
C1	392	3,16	480	15	3,26	2,79	0,47
C2	364	3,40	385	25	3,41	3,02	0,39
C3	357	3,47	480	50	2,92	2,76	0,16
C4	404	3,07	374	33	3,49	2,93	0,56
Sluoksnis							
	UV: $\lambda_{pradžia}$, nm	E_g^{opt} , eV	λ_{max}^{PL} , nm	<i>PLQY</i> , %			
C1	404	3,07	457	14			
C2	374	3,32	392	5			
C3	362	3,43	475	26			
C4	415	2,99	378, 494*	<1			

* petys.

4 pav. pateikti susintetintų junginių **C1–C4** praskiestų THF tirpalų fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai. Nustatytos singletinės (S1) ir tripletinės (T1) būsenos energijos bei singletinės ir tripletinės energijų lygmenų skirtumai (ΔE_{ST}) pateikti **3 lent.** Susintetintų junginių S1 ir T1 vertės nustatytos atitinkamai iš fluorescencijos ir fosforescencijos spektrų pradžios. Dėl didelių T1 verčių (2,76–3,02 eV) susintetinti junginiai gali būti panaudojami kaip funkcinės medžiagos efektyviems OLED. Dėl mažos junginio **C3** ΔE_{ST} reikšmės buvo ištirtos jo TADF savybės. Atlikus fluorescencijos gesimo kinetikos tyrimą, paaiškėjo, jog junginys nepasižymi TADF efektu.

2.1.3. Elektroliuminescencinės savybės

Dėl gana didelio PL kvantinio efektyvumo, priimtinos skylių dreifinio judrio vertės ir tinkamų energijos lygmenų junginys **C3** buvo išbandytas kaip emiteris OLED struktūroms formuoti. Toliau pateiktos sukonstruotų prietaisų A, B, C ir D struktūros.

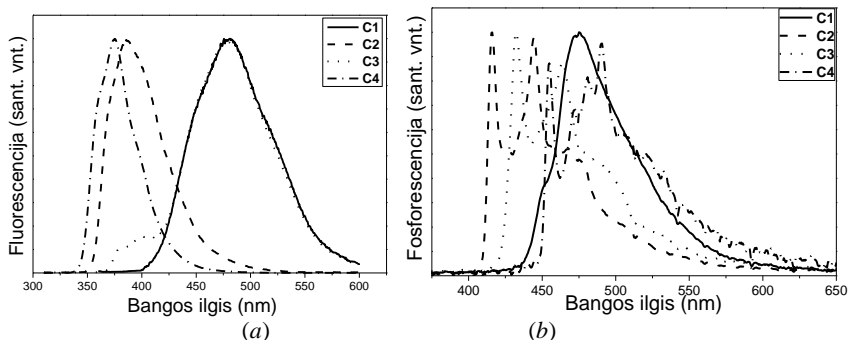
A: ITO/MoO₃/C3/BPhen/Ca:Al.

B: ITO/m-MTDATA/C3:TCTA/BPhen/Ca:Al.

C: ITO/mMTDATA/TCTA/TCTA:C3/C3/Bphen/Ca:Al.

D: ITO/mMTDATA/m-MTDATA:C3/C3/Bphen/Ca:Al.

Prietaisų A ir B elektroliuminescencijos (EL) spektrai pateikti **5 pav. a** dalyje. Prietaisas A spinduliuoja mėlyną šviesą ir jo EL spektras labai panašus į junginio **C3** sluoksnio PL spektrą. Atsižvelgiant į gana mažą prietaiso A efektyvumą (**4 lent.**), buvo suformuotas prietaisas B pridėjus m-MTDATA sluoksnį skylių injekcijai pagerinti ir panaudojus TCTA matricą emisiniame sluoksnyje. Prietaisas B spinduliuoja geltoną šviesą. Šiam reiškiniui paaiškinti buvo užrašyti molekuliniai dispersijų m-MTDADA:C3 ir TCTA:C3 PL spektrai. Kol gryniųjų medžiagų **C3**, m-MTDATA ir TCTA sluoksniai fotoluminescuoja mėlynoje spektro dalyje, molekulinės dispersijos TCTA:C3 ir m-MTDADA:C3 demonstruoja atitinkamai šviesiai mėlyną ir oranžinę PL (**5 pav.**). Galima daryti prielaidą, kad tai lėmė junginio **C3** su TCTA ir m-MTDATA eksipleksų susiformavimas. Tiriant šių molekuliniai dispersijų PL gesimo kinetiką, nustatyta, jog santykinis PL intensyvumo didėjimas keliant temperatūrą susijęs su TADF reiškiniu, kuris fiksuojamas μs režimu.^{13, 14}

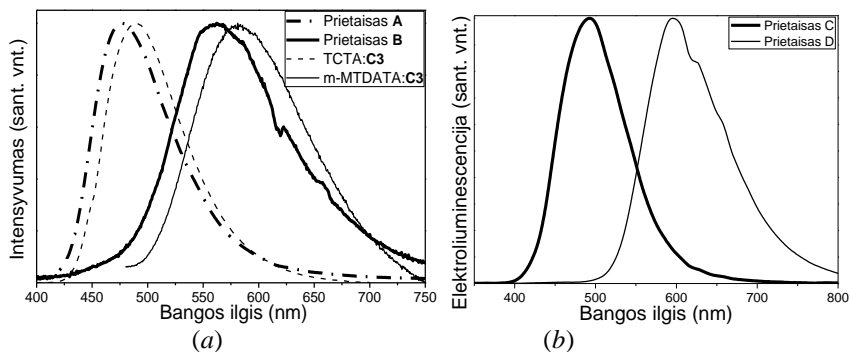


4 pav. Darinių C1–C4 praskiestų THF (10^{-5} M) tirpalų fluorescencijos (a) ir fosforescencijos (b) spektrai (77 K)

Kaip matyti iš **5 pav.**, prietaiso B EL spektras nesutampa nei su TCTA:C3, nei su MTDADA:C3 PL spektrais. Tinkamiausias paaiškinimas būtų, jog prietaiso B EL spektras yra TCTA:C3 ir MTDADA:C3 eksipleksų emisijų

kombinacija. Kadangi TCTA:C3 pasižymėjo efektyvesne eksipleksų emisija ($PLQY = 43,8\%$) nei m-MTDADA:C3 ($PLQY = 3,84\%$), prietaiso B EL spektras yra panašesnis į m-MTDADA:C3 PL spektrą. Tai lemia energijos pernaša iš eksiplekso TCTA:C3 į eksipleksą m-MTDADA:C3.

Suformuotų prietaisų C ir D EL spektrai, pateikti 5 pav. b dalyje, yra panašūs į molekulinį dispersijų TCTA:C3 ir MTDADA:C3 PL spektrus, kurie atitinkamai liuminescuoja mėlynoje ir oranžinėje spektro dalyje.



5 pav. Prietaisų A–D EL spektrai bei molekulinį dispersijų TCTA:C3 ir m-MTDADA:C3 PL spektrai

OLED charakteristikos pateiktos 4 lent. Prietaisų A, B, C ir D įsijungimo įtampos fiksuotos esant atitinkamai 3,5 V, 4,5 V, 3,2 V ir 2,5 V įtampai. Didžiausiu išoriniu kvantiniu efektyvumu, siekiančiu 5,8 %, pasižymėjo prietaisas B.

4 lentelė. Suformuotų prietaisų elektroliuminescencinės charakteristikos

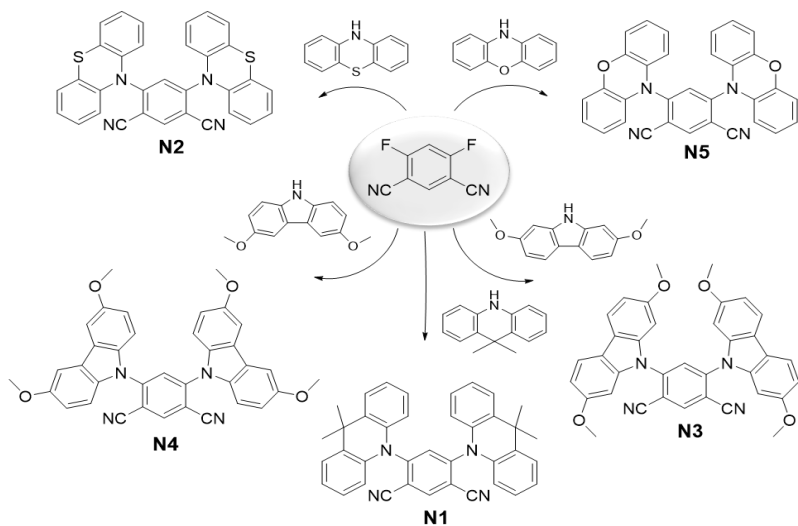
	$V_{ijung.},$ V	Maks. skaitis, cd/m^2	Maks. srovės efektyvumas, cd/A	Maks. galios efektyvumas, lm/W	Maks. išorinis kvantinis efektyvumas, %
A	3,5	2515	7,7	5,4	2,0
B	4,5	6260	13,5	8,1	5,8
C	3,2	3600	9,9	8,8	4,2
D	2,5	1570	5,5	5,3	3,2

2.2. Izofaltonitrilo darinių sintezė ir savybės

2.2.1. Sinteze

Izofaltonitrilo dariniai N1–N5, aprašomi šiame darbe, yra sudaryti iš izofaltonitrilo – elektronų akceptorius ir skirtingų elektronų donorinių pakaitų –

9,9-dimetilakridano, fentiazino, 2,7-dimetoksikarbazolo, 3,6-dimetoksikarbazolo ar fenoksazino (**2 schema**).



2 schema. Izoftalonitrilo darinių sintezė

Vykiant difluorizoftalonitrilo ir skirtingų donorinių fragmentų nukleofilinę reakciją susintetinta serija junginių: 1,3-bis(9,9-dimetilakridan-10-il)-4,6-izoftalonitrilas (**N1**), 1,3-difentiazin-10-il-4,6-izoftalonitrilas (**N2**), 1,3-bis(2,7-dimetoksikarbazol-9-il)-4,6-izoftalonitrilas (**N3**), 1,3-bis(3,6-dimetoksikarbazol-9-il)-4,6-izoftalonitrilas (**N4**), 1,3-difenoksazin-10-il-4,6-izoftalonitrilas (**N5**). Gauti junginiai buvo išskirti kolonėlinės chromatografijos metodu ir perkristalinti iš organinių tirpiklių. Junginių molekulinė sandara buvo patvirtinta BMR, FT-IR, MS ir elementinės analizės metodais.

2.2.2. Terminės, elektrocheminės ir fotofizikinės savybės

Izoftalonitrilo darinių **N1–N5** terminės destrukcijos bei fazinių ir morfologinių virsmų temperatūros pateiktos **5 lent.** Junginiai pasižymi gana dideliu terminiu stabilumu. Jų $T_{-5\%}$ fiksuojamos intervale nuo 256 iki 355 °C. Visi susintetinti junginiai išskirti kaip kristalinės medžiagos, todėl jų pirmo kaitinimo metu DSK kreivėje fiksuota endoterminė lydymosi smailė. Visi susintetinti junginiai, išskyrus **N4**, nesudaro molekulinį stiklą, jų DSK šaldymo metu užfiksuota egzoterminė kristalizacijos smailė. 2,7-Dimetoksikarbazolo grupės turinčio izoftalonitrilo darinio **N4** T_s yra 138 °C.

Susintetintų darinių **N1–N5** elektrocheminės, fotofizikinės ir krūvininkų pernašos savybės ištirtos atitinkamai CV, elektronų fotoemisijos ore ir *XToF*

metodais. Gauti rezultatai pateikti **5 lent.** CV eksperimento metu junginiai pasižymėjo bipolinėmis savybėmis. Esant teigiamai įtampai junginiai oksidavosi, o esant neigiamai įtampai redukovosi. Dariniai **N1** ir **N3** yra elektrochemiškai nestabilūs. Jų elektrocheminį nestabilumą lemia reaktyvios karbazolo C-3, C-6 bei akridano C-2, C-7 padėtytys. Junginiai **N2**, **N4** ir **N5** pasižymėjo grįžtama oksidacija ir redukcija. Apskaičiuotos junginių **N1–N5** IP_{CV} vertės yra gana artimos ir išsidėsto intervale nuo 5,3 iki 5,58 eV. Susintetintų junginių kietosios būsenos sluoksnių IP_{PE} reikšmės yra labai panašios (5,7 eV).

5 lentelė. Junginių **N1–N5** terminės, elektrocheminės ir fotofizikinės charakteristikos

	T_{lyds}^a °C	T_s^a °C	T_{krs}^a °C	$T_{-5\%}^b$ °C	IP_{CV}^c eV	EA_{CV}^c eV	IP_{PE}^d eV	IP_b^e eV	$\frac{\mu_s}{\mu_{es}} \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ kai $7 \cdot 10^5$ V/cm
N1	302	–	246	340	5,54	2,80	5,65	–5,31	50 / 60
N2	303	–	281	355	5,30	2,96	5,70	–5,40	0,45 / 1
N3	238*	–	215	256	5,52	2,76	5,75	–5,30	4,4 / –
N4	273*	13 8	–	337	5,58	2,78	5,70	–5,32	2,9 / 5,1
N5	344	–	205	337	5,37	2,90	5,73	–5,13	3,4 / 3,9

^a nustatyta DSK metodu; ^b nustatyta TGA metodu; ^c nustatyta ciklinės voltamperometrijos metodu; ^d nustatyta elektronų fotoemisijos ore metodu; ^e teoriškai apskaičiuota naudojant B3LYP/6-31G(d,p); ^f nustatyta *XToF* metodu; * fiksuota tik DSK pirmojo kaitinimo metu.

Bipolinė subalansuota krūvininkų pernaša būdinga visiems tirtiems izoftalonitrilo dariniams. Tai rodo, jog izoftalonitrilo akceptorius ir donoriniai fragmentai (akridanas, karbazolas, fentiazinas ir fenoksazinas) yra panašaus stiprumo. Verta išskirti junginį **N1**, kuris pasižymėjo viena eile aukštesnėmis krūvininkų judrių vertėmis negu kiti susintetinti junginiai.

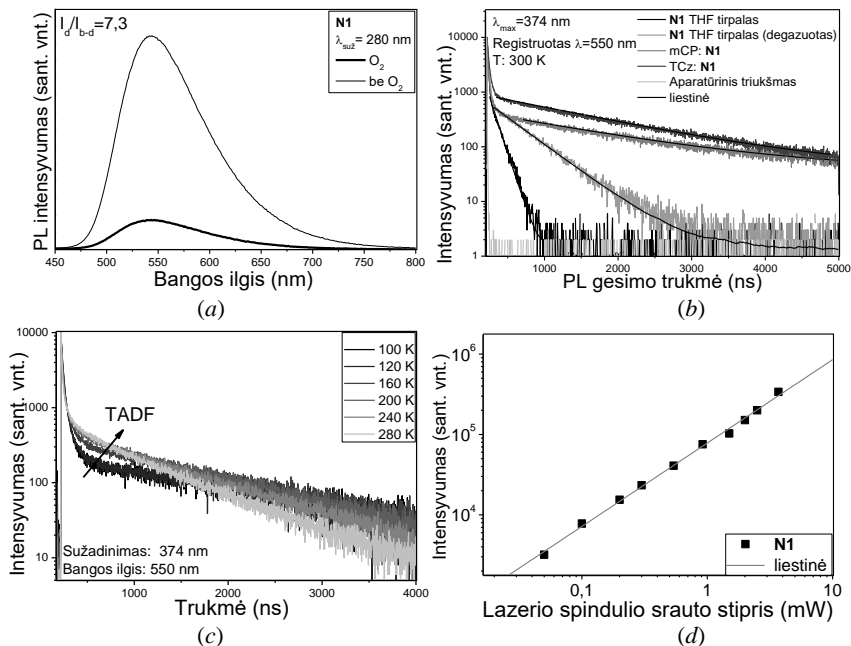
Pagrindinės fotofizikinės izoftalonitrilo darinių **N1–N5** charakteristikos pateiktos **6 lent.**

6 lentelė. Junginių optinės ir fotofizikinės charakteristikos

	N1	N2	N3	N4	N5
Heksanas/toluenas/THF/chloroformas/metanolis					
λ_{abs} , nm	–	430/430/430/ 430/430	384/400/398/ 410/396	–/402/396/ 410/402	455/455/450/ 470/450
λ_{max} , nm	500/544/575/ –/633	615/650/717/ 706/630	500/540/575/ 575/480	–/540/574/ 574/550	560/624/670/ 666/740
$PLQY^*$, %	–	1	16	16	2
E_s , eV	2,26	–	4,57	4,44	–
E_T , eV	2,24	–	4,53	4,38	–
ΔE_{ST} , eV	0,02	–	0,04	0,06	–
Sluoksniu/mCP/TCz1					
$PLQY$, %	47/83/73	4/20/10	7/83/34	5/43/26	<1/8/6

* toluene.

Tirpalų, paruoštų naudojant skirtingo poliškumo tirpiklius, fluorescencijos spektrų analizė atskleidė susintetintų junginių krūvio pernašos (CT) būsenos jautrumą aplinkos poliškumui. Susintetintų junginių spektruose fiksuojami batochrominiai PL juostų poslinkiai didėjant tirpalų poliškumui. Siekiant nustatyti singletinės ir tripletinės energijų lygmenų skirtumus (ΔE_{ST}), buvo eksperimentiškai nustatyti molekulių sužadintų būsenų energijos lygmenys. Labai mažos susintetintų junginių ΔE_{ST} vertės (**6 lent.**) leido prognozuoti, jog junginiams būdingas uždelstosios fluorescencijos reiškinys.



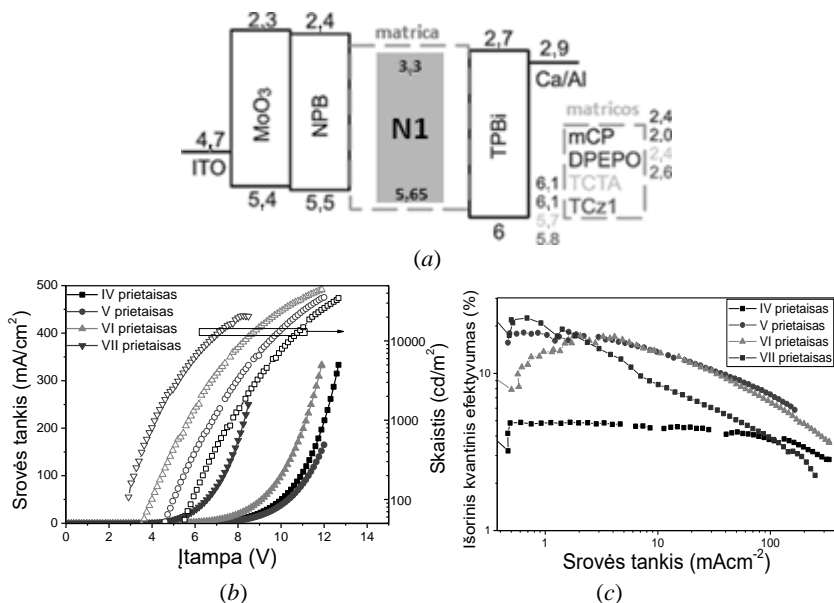
6 pav. Junginio N1 praskiesto tolueno tirpalo PL spektrai deguonies atmosferoje ir bedeguonėje aplinkoje (a); junginio N1 praskiestų THF tirpalų bei molekulių dispersijų mCP ir TCz1 (15 masės %) matricose PL gesimo kinetikos kreivės (b); N1 sluoksnio PL gesimo kinetikos kreivė (c); PL intensyvumo priklausomybė nuo lazerio srauto (d)

Siekiant tai patvirtinti, buvo registruojami nuostoviosios būsenos fotoluminescencijos (PL) spektrai normaliomis atmosferos sąlygomis ir pašalinus deguonį, nekeičiant instrumento parametrų (**6 pav.**, a). Kadangi deguonis gesina tripletinę emisiją, PL spektras, gautas normaliomis atmosferos sąlygomis, atitinka greitąją fluorescenciją (PF), o PL spektras, registruotas bedeguonėje atmosferoje, atitinka emisiją, susidedančią iš PF ir uždelstosios fluorescencijos. Tiriant junginių praskiestų THF ar tolueno tirpalų fluorescencijos gesimo kinetiką (**6 pav.**, b), nustatyta, kad šį procesą galima

adekvačiai išreikšti dviejų eksponenčių suma. Padaryta prielaida, jog komponento, pasižyminčio ilga gyvavimo trukme, prigimtis yra termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija, buvo patvirtinta linijine PL intensyvumo priklausomybe nuo lazerio srauto (tiesinė priklausomybė lygi 1), kuri būdinga TADF molekulėms¹¹ (**6 pav.**, *d*). Be to, junginių sluoksnių ir jų (10 ar 15 masės %) molekulinė dispersijų mCP ir TCz1 matricose PL gesimo kinetikų kreivės parodė, jog, keliant temperatūrą, komponentės, pasižyminčios gyvavimo trukme, intensyvumas didėja. Tai dar kartą leidžia patvirtinti, kad įvyko TADF reiškinys (**6 pav.**, *c*).

2.2.3. Elektroluminescencinės savybės

Junginys **N1**, kaip efektyvus TADF emiteris, buvo išbandytas formuojant OLED struktūras. Prietaisų energijos lygmenų diagrama pavaizduota **7 pav.** *a* dalyje; srovės tankio, skaiščio priklausomybės nuo įtampos bei išorinio kvantinio našumo priklausomybė nuo srovės tankio yra pateiktos **7 pav.** *b*, *c* dalyse.



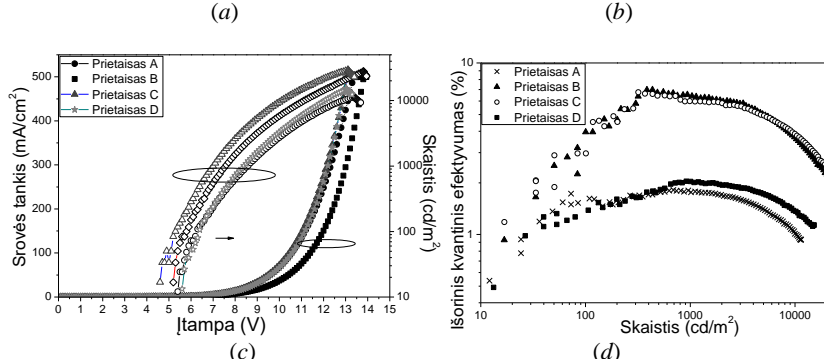
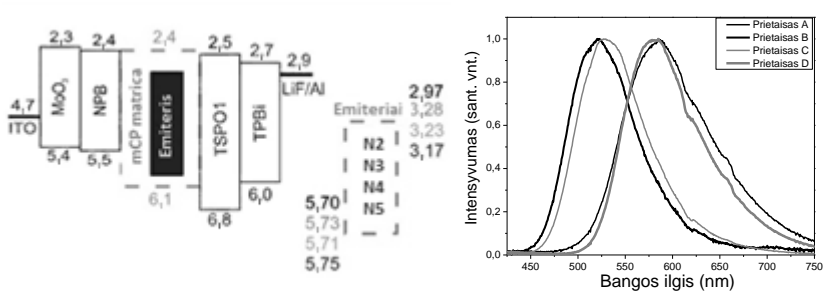
7 pav. Suformuotų prietaisų energijos lygmenų diagrama (*a*) ir charakteristikos (*b*, *c*)

Atsižvelgiant į aukščiausius užimtus (HOMO) ir žemiausius laisvus (LUMO) molekulinė orbitalių lygmenis, krūvio pernašos savybes ir didelę tripletinės būsenos energiją, OLED prietaisams I–VII formuoti pasirinkti mCP, DPEPO, TCTA ir TCz1 junginiai, kaip efektyvios emisinio sluoksnio matricos.

Pirmieji prietaisai I–IV paruošti naudojant neoptimizuotą 20 % TADF emiterio **N1** koncentraciją emisiniame sluoksnyje. Gautos elektroluinescencinės (EL) charakteristikos pateiktos **6 lent.**

Prietaisų I–IV elektroluinescencijos intensyvumo maksimumai išsidėsto 521–540 nm intervale, o CIE spalvotumo koordinatės atitinka žalią, žalią / geltoną, geltoną spalvas priklausomai nuo naudojamos matricos. Didžiausiomis skaisčio ir išorinio kvantinio našumo vertėmis pasižymėjo prietaisais IV, kuris parodė, jog efektyviausia koreliacija tarp *PLQY*, krūvio balanso ir TADF efektyvumo yra sistemoje TCz1:DAcIPN. Dėl šios priežasties papildomai sukonstruoti prietaisai V–VII pasirinkus tą pačią emisinio sluoksnio kompoziciją, tačiau skirtingą emiterio koncentraciją: TCz1:DAcIPN (15 %) (V), TCz1:DAcIPN (10 %) (VI) ir TCz1:DAcIPN (5 %) (VII). Prietaisais VII pasižymėjo geriausiomis savybėmis: skaitis siekė 20 700 cd/m² (8 V), didžiausias srovės, galios ir išorinis kvantinis efektyvumas buvo atitinkamai 68 cd/A, 62 lm/W ir 22,5 %. Svarbu pažymėti, jog iki šiol TCz1 matrica nebuvo naudojama TADF OLED kurti. Suformuotų prietaisų energijos lygmenų diagrama pavaizduota **8 pav. a** dalyje; EL spektrai, srovės tankio, skaisčio priklausomybės nuo įtampos, išorinio kvantinio našumo priklausomybė nuo skaisčio pateikti **8 pav. b, c, d** dalyse. Prietaisų charakteristikos pateiktos **7 lent.**

Susintetinti dariniai **N2–N5** taip pat buvo ištirti kaip emiteriai OLED struktūrose. Su emiteriais **N2, N3, N4** ir **N5** suformuotos struktūros A, B, C ir D pavaizduotos **8 pav. a** schemeje. Prietaisais B ir C, kuriuose kaip emiteris panaudotas karbazolo pagrindą turintis junginys **N3** ar **N4**, spinduliuoja žalią šviesą, o prietaisais A ir D, kuriems kaip emiteris parinktas fentiazinil- ar fenoksazinilfragmentus turintis darinys **N2** ar **N5**, spinduliuoja oranžinę šviesą. Prietaisų B ir C savybės labai panašios: skaitis siekia 29 000 cd/m², didžiausias srovės, galios ir išorinis kvantinis efektyvumas yra atitinkamai 22 cd/A, 50 lm/W ir 7 %. O prietaisais A ir D yra neefektyvūs, todėl galima daryti išvadą, jog izoftalonitrilo dariniai, turintys fentiazinil- ir fenoksazinilgrupes, nėra perspektyvūs emiteriai (**8 lent., 8 pav.**).



8 pav. Suformuotų prietaisų energijos lygmenų diagrama (a) ir charakteristikos (b, c, d)

7 lentelē. Prietaisų I–VII charakteristikos

	Prietaiso struktūra: ITO/MoO ₃ /NPB/ matrica:N1/ TPBi/Ca:Al	V _{ijung.} [V], kai 10/1000 cd/m ²	Maks. skaistis [cd/m ²]	Srovės efektyvumas [cd/A]	Galios efektyvumas [lm/W]	Išorinis kvantinis efektyvumas [%]	Maks. EL, kai 5 V [nm]	CIE 1931 UCS koordinatės, kai 5 V (x, y)
I	mCP:N1 (20 %)	3,4/5,2	3900	7/6,7	5,2/4,3	2/2,2	521	(0,27; 0,56)
II	DPEPO:N1 (20 %)	3,6/6,1	4900	9,7/7,5	6/4,2	2,8/2,3	536	(0,35; 0,56)
III	TCTA:N1 (20 %)	3,1/4,9	8400	11/9,2	13,7/5,6	4,5/2,4	536	(0,34; 0,59)
IV	TCz:N1 (20 %)	4,6/7,7	34 700	18/17	9,5/7	4,8/4,6	540	(0,37; 0,58)
V	TCz:N1 (15 %)	3,6/6,8	35 500	66,5/67	49/31	18/17,1	540	(0,36; 0,58)
VI	TCz:N1 (10 %)	2,3/5,7	44 900	63/58	33/26	17,1/15	540	(0,36; 0,59)
VII	TCz:N1 (5 %)	2,4/4,2	20 700	68/46	62/31	22,5/12,8	532	(0,33; 0,60)

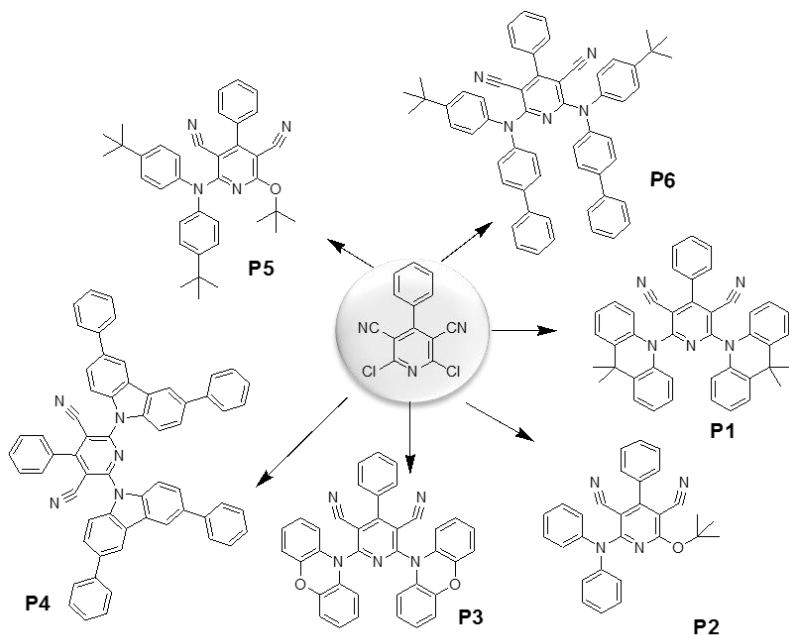
8 lentelē. Prietaisų A–D charakteristikos

	Prietaiso struktūra: ITO/MoO ₃ /NPB/mCP: emiteris/TSPO/TPBi/Li F/Al	Maks. skaistis [cd/A]	Išorinis kvantinis efektyvumas [%]	Galios efektyvumas [lm/W]	Srovės efektyvumas [cd/A]	CIE 1931 UCS koordinatės, kai 5 V (x, y)
A	mCP:N2 (10 %)	11 429	1,8/1,8	12,7/11,6	4,45/4,30	(0,49; 0,49)
B	mCP:N3 (10 %)	28 088	7,0/6,5	54,7/46	22,9/21,1	(0,25; 0,57)
C	mCP:N4 (10 %)	29 035	6,7/6,0	48,3/44	22,4/19,8	(0,29; 0,60)
D	mCP:N5 (10 %)	15 098	2,0/2,0	16,0/14,6	5,47/5,45	(0,49; 0,49)

2.3. Dicianfenilpiridino dariniai

2.3.1. Sintezė

Dicianfenilpiridino dariniai **P1–P6**, aprašomi šiame darbe, yra sudaryti iš dicianfenilpiridino – elektronų akceptoriaus ir skirtingų elektronų donorinių pakaitų – 9,9-dimetilakridano, difenilamino ir jo darinių, fenoksazino ar 3,6-difenilkarbazolo (**3 schema**).



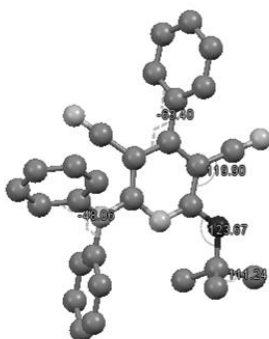
3 schema. Dicianfenilpiridino darinių **P1–P6** sintezė

Vykdam 2,6-dichlor-4-fenil-3,5-dicianpiridino ir skirtingų donorinių fragmentų (9,9-dimetilakridano, difenilamino, fenoksazino) nukleofilinę reakciją, susintetinti dicianfenilpiridino dariniai **P1–P3**. O 2,6-dichlor-4-fenil-3,5-dicianpiridinui dalyvaujant paladžiu katalizuojamoje reakcijoje su aminais (3,6-difenilkarbazolu, 4,4'-di(*tert*-butil)difenilaminu, 4-(*tert*-butil)-4'-fenildifenilaminu) susintetinti dicianfenilpiridino dariniai **P4–P6**. Gauti junginiai buvo išskirti kolonėlinės chromatografijos metodu ir perkristalinti iš organinių tirpiklių. Junginių molekulinė sandara buvo patvirtinta BMR, FT-IR, MS ir elementinės analizės metodais.

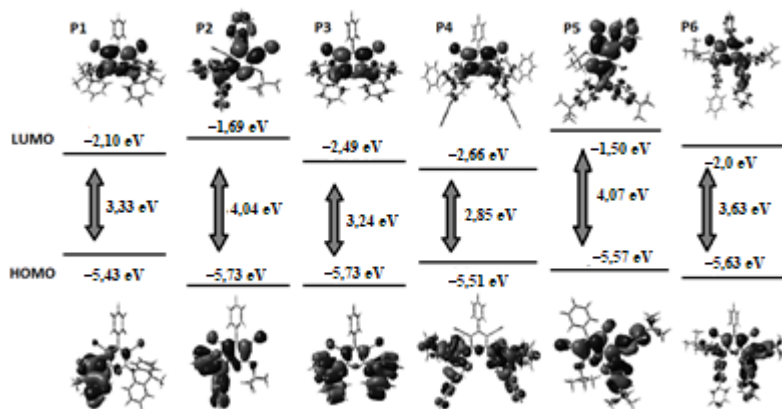
2.3.2. Molekulinės orbitalės

Susintetintų junginių energijos lygmenų diagrama bei junginių molekulinės orbitalės pateiktos **10 pav.** Junginio **P2** molekulinės orbitalės, HOMO ir LUMO vertės gautos remiantis rentgeno difrakcine analize patvirtinta erdvine kristaline struktūra (**9 pav.**). Apskaičiuotas **P2** molekulės tūris kristale yra 2529 \AA^3 .

Elektronų tankis HOMO lygmenyje yra pasiskirstęs per visą molekulės ilgį (**10 pav.**). LUMO lygmenyje elektronai yra labiau susitelkę akceptorinėse dicianpiridino grupėse. Junginių **P1–P6** LUMO energijos vertės yra intervale nuo $-2,66$ iki $-1,5$ eV, o HOMO energijos vertės išsidėsto nuo $-5,73$ iki $-5,43$ eV.



9 pav. Junginio **P2** kristalinė struktūra



10 pav. Energijos lygmenų diagrama ir junginių **P1–P4** molekulinės orbitalės (B3LYP/6-31G(d,p))

2.3.3. Terminės ir elektrocheminės savybės

Susintetintų junginių terminės ir elektrocheminės charakteristikos pateiktos **9 lent.** Junginiai **P1–P6** pasižymi gana dideliu terminiu stabilumu, jų 5 % masės nuostolių temperatūra fiksuojama intervale 332–366 °C.

Visi susintetinti junginiai **P1–P6** buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos. DSK eksperimentas atskleidė, jog visi dariniai, išskyrus junginį **P2**, gali būti transformuoti į stikliškąją būseną. Analizuojant junginių termines charakteristikas matyti, jog jų T_s vertės yra panašios ir svyruoja intervale nuo 111 iki 128 °C. Junginiui **P3** būdinga žemiausia stiklėjimo temperatūra iš visų susintetintų junginių (111 °C). Susintetintas junginys **P2** nesudaro molekulinį stiklų, jo DSK šaldymo metu užfiksuota egzoterminė kristalizacijos smailė (266 °C).

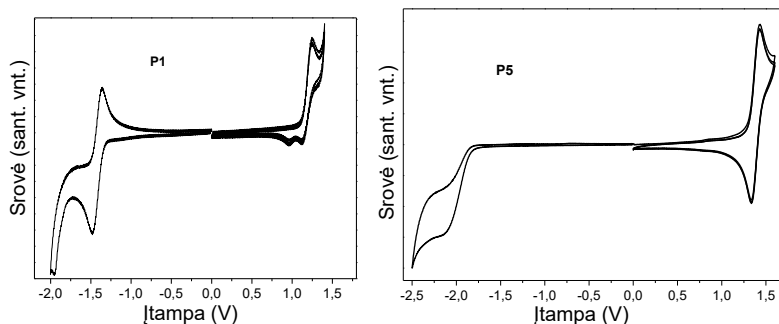
9 lentelė Susintetintų junginių **P1–P6** terminės ir elektrocheminės savybės

	T_{lyd} , ^a °C	T_s , ^a °C	T_{kr} , ^a C	$T_{-5\%}$, ^b °C	E_{ox} , ^c V	E_{red} , ^c V	IP_{CV} , ^c eV	EA_{CV} , ^c eV
P1	241	122	–	366	0,71	–1,86	5,51	2,94
P2	318	–	266*	332	1,03	–2,33	6,61	2,47
P3	267	111	–	356	0,64	–1,85	5,44	2,95
P4	250	120	–	333	0,98	–1,85	5,78	2,95
P5	255	128	223	350	0,96	–2,50	5,76	2,30
P6	273	128	182	337	0,72	–**	5,52	–**

^a nustatyta DSK metodu; ^b nustatyta TGA metodu; ^c nustatyta ciklinės voltamperometrijos metodu; * fiksuota DSK šaldymo metu; ** neužfiksuota.

Junginių **P1–P6** elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu. Darinių **P1** ir **P5** CV kreivės pavaizduotos **11 pav.** Grįžtamoji oksidacija pasireiškė tiriant visus susintetintus junginius, išskyrus dicianfenilpiridino darinį **P1**. Kadangi junginyje **P1** yra pakaitų neturinčios C-2 ir C-7 akridinilfragmentų padėty, junginys pasižymėjo negrįžtama oksidacija (atitinkamai esant 1,12 V ir 0,96 V įtampai). Visuose susintetintuose junginiuose, išskyrus darinį **P6**, pasireiškė grįžtamoji redukcija. Tiriant junginio **P6** savybes nebuvo užfiksuotas redukcijos potencialas.

IP_{CV} reikšmės, nustatytos pagal junginių **P1–P6** oksidacijos pradžios potencialą (E_{ox}), patenka į intervalą nuo 5,44 iki 6,61 eV. Mažiausia IP_{CV} verte pasižymėjo fenoksazinilgrupės turintis darinys **P3**. Susintetinti dariniai **P1**, **P3** ir **P4** turi vienodas EA_{CV} reikšmes (2,95 eV), o junginio **P5** EA_{CV} reikšmė yra mažiausia (2,30 eV).



11 pav. Junginių **P1** ir **P5** 1 $\mu\text{g/ml}$ dichlormetano tirpalų CV kreivės

2.3.4. Fotofizikinės savybės

Junginių **P1–P6** praskiestų THF tirpalų ir kietųjų sluoksnių sugerties ir fluorescencijos spektrai buvo užrašyti esant kambario temperatūrai. Taip pat užrašyti junginių praskiestų THF tirpalų fosforescencijos spektrai esant 77 K temperatūrai. Spektrų duomenys apibendrinti **10 lent.**

10 lentelė. Susintetintų junginių **P1–P6** fotofizikinės savybės

	Praskiestas THF tirpalas			Sluoksnis		$\lambda_{\text{Fosf}, a}$ nm	E_{S1} , eV	E_{T1} , eV	ΔE_{ST} , eV
	UV: $\lambda_{\text{pradžias}}$, nm	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, eV	λ_{PLmax} , nm	$\lambda_{\text{PLmax}}^{\text{PL}}$, nm	$PLQY$, %				
P1	454	2,73	641	591	20	505	—**	—**	—**
P2	411	3,01	516	478	45	471	3,16	2,90	0,26
P3	494	2,51	—*	634	5	—*	—*	—*	—*
P4	471	2,63	560	547	28	515	2,81	2,71	0,10
P5	432	2,87	569	491	28	515	3,01	2,90	0,11
P6	439	2,82	571	513	6	518	3,05	2,72	0,33

^a fosforescencijos maksimumai (10^{-5} M THF); * nepastebima; ** neapskaičiuota.

Susintetintų junginių praskiestų sluoksnių $PLQY$ reikšmės pateiktos **10 ir 11 lent.** Didžiausia $PLQY$ reikšmė yra junginio **P2**, jo praskiesto tolueno tirpalo $PLQY = 34\%$ (**11 lent.**) ir **P2** grynojo sluoksnio $PLQY = 45\%$ (**10 lent.**). Pažymėtina, jog susintetintų junginių ΔE_{ST} reikšmės buvo gana mažos. Visiems susintetintiems junginiams būdinga didelė tripletinės būsenos energija (2,71–2,90 eV). Junginių **P2** ir **P5** tripletinės būsenos energija didžiausia – 2,90 eV. O susintetintų junginių singletinės būsenos energijos reikšmės išsidėsto intervale nuo 2,81 iki 3,16 eV. Junginio **P2** singletinės būsenos energija didesnė nei junginio **P5**, bet jų tripletinės būsenos energija panaši. Todėl di(*tret-butil*)difenilaminogrupę turintis darinys **P5** pasižymėjo mažesne ΔE_{ST} nei

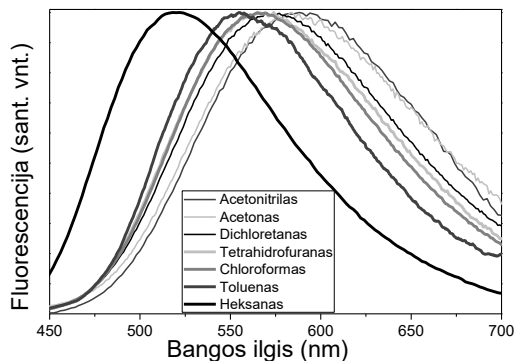
junginys **P2**. Šis pastebėjimas sutampa su literatūros duomenimis, rodančiais, jog *tret*-butilpakačiai sumažina ΔE_{ST} ¹².

Tirpalų, paruoštų naudojant skirtingo poliškumo tirpiklius, fluorescencijos spektrų analizė (**12 pav.**, **11 lent.**) atskleidė susintetintų junginių krūvio pernašos (CT) būsenos jautrumą aplinkos poliškumui. Susintetintų junginių spektruose fiksuojami batochrominiai PL juostų poslinkiai didėjant tirpalų poliškumui.

11 lentelė. Susintetintų darinių **P1–P6** praskiestų tirpalų fluorescencinės savybės

Tirpiklis	$\epsilon^{13,14}$	$n^{13,14}$	Δf	λ_{max} , nm				
				P1	P2	P4	P5	P6
Heksanas	1,9	1,89	0,001	600	476	524	520	515
Toluenas	2,4	31,1	0,013	610	482	533	555	537
Chloroformas	4,8	21,0	0,148	636	508	567	565	563
Dichlorešanas	10,4	21,0	0,217	652	521	574	574	574
Acetonas	20,7	20,7	0,284	661	541	583	584	588
Acetonitrilas	37,5	11,1	0,306	670	549	589	589	590
PLQY*, %	Aplinkos sąlygomis			3	34	10	9	10
	Inertinėje atmosferoje			7	45	25	11	78

* toluene; ϵ – tirpiklio dielektrinė konstanta; n – tirpiklio lūžio rodiklis; Δf – santykinis tirpiklio poliškumas.

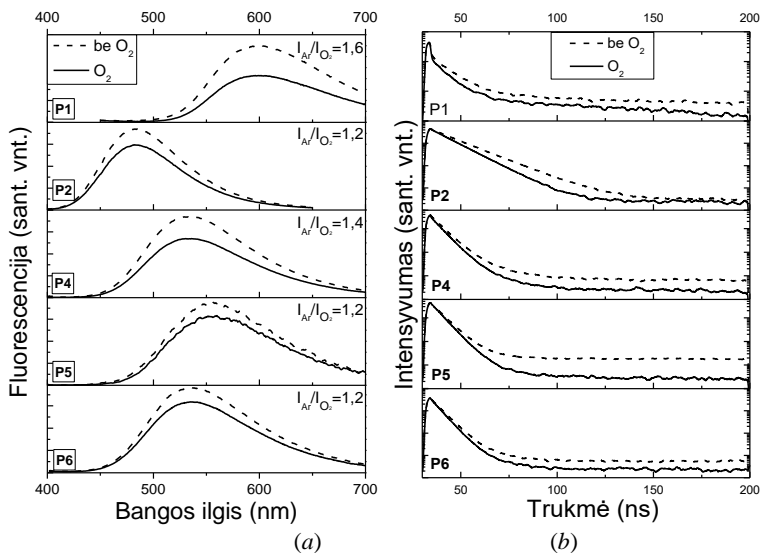


12 pav. Junginio **P5** fluorescencijos spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose

Norint gauti efektyvų TADF, neužtenka pasiekti tik mažą ΔE_{ST} vertę. Reikia pasiekti, jog tripletų formavimosi išeiga būtų didelė ir singletų formavimosi per atvirkštinę interkombinacinę konversiją išeiga būtų kiek įmanoma didesnė¹⁵. Užrašyti tiriamų junginių tolueno tirpalų nuostoviosios būsenos PL spektrai normaliomis atmosferos sąlygomis ir iš tirpalų pašalinus deguonį, nekeičiant instrumento parametrų (**13 pav.**, *a*), ir apskaičiuotos PLQY reikšmės (**11 lent.**). Visų susintetintų junginių praskiestų tirpalų PLQY vertės padidėjo pašalinus deguonį. Junginių sluoksnių PLQY vertės didesnės už

junginių praskiestų tirpalų *PLQY* vertes. Šis pastebėjimas leidžia daryti prielaidą, jog junginiai pasižymės agregacijos indukuotos emisijos padidėjimu.

Tiriant susintetintų junginių praskiestų tolueno tirpalų fluorescencijos gesimo kinetiką (**13 pav.**, *b*), nustatyta, kad šį procesą galima adekvačiai išreikšti dviejų eksponenčių suma. Padaryta prielaida, jog komponento, pasižyminčio ilga gyvavimo trukme, prigimtis yra termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija.



13 pav. Junginių **P1–P6** praskiestų tolueno tirpalų (10^{-5} M) PL spektrai (*a*) bei PL gesimo kinetikos kreivės, užrašytos aplinkos sąlygomis ir bedeguonėje atmosferoje (*b*)

3. IŠVADOS

1. Susintetinta serija naujų cianfenil- ir ciankarbazolildarinių ir ištirtos jų savybės. Nustatyta, kad:
 - 1.1. Šie junginiai gali egzistuoti stikliškosios būsenos; jų stiklėjimo temperatūros išsidėsto intervale nuo 77 iki 111 °C. Susintetintiems junginiams būdingas didelis terminis stabilumas; jų 5 % masės nuostolių temperatūra viršija 300 °C.
 - 1.2. Susintetinti junginiai skleidžia šviesą mėlynoje ar žydrroje srityje 15–50 % fotoluminescencijos kvantiniu efektyvumu. Didžiausiu fotoluminescencijos kvantiniu efektyvumu, siekiančiu 50 %, pasižymėjo 3-(2,7-diciankarbazol-9H-il)-9H-etilkarbazolo praskiestas THF tirpalas.
 - 1.3. Susintetintiems junginiams būdinga skylių pernaša. Didžiausias skylių dreifinis judris, siekiantis 10^{-4} cm²/Vs, esant elektrinio lauko stipriui $6,4 \cdot 10^5$ V/cm, užfiksuotas 3-(2,7-diciankarbazol-9H-il)-9H-etilkarbazolo sluoksnyje.
 - 1.4. Akceptorinių cianfenil- ir ciankarbazolilgrupių sujungimas su elektronų donorinėmis karbazolilgrupėmis lemia intramolekulines krūvio pernašos pasireiškimą. Ją patvirtinti leidžia solvatochromizmo efektas.
 - 1.5. 3-(2,7-Diciankarbazol-9H-il)-9H-etilkarbazolas išbandytas kaip emiteris eksipleksą sudarančio organinio šviesos diodo struktūroje. Efektyviausias prietaisas pasižymi geltona elektroluminescencija, kurios didžiausias skaitis ir išorinis kvantinis efektyvumas siekia atitinkamai 6260 cd/m² ir 5,8 %. Mėlyna elektroluminescencija pasižyminčio prietaiso didžiausias skaitis siekė 3600 cd/m², didžiausias srovės, galios ir išorinis kvantinis efektyvumas buvo atitinkamai 9,9 cd/A, 8,8 lm/W ir 4,2 %.
2. Susintetinta serija naujų skirtingus donorinius pakaitus turinčių izoftalonitrilo darinių ir ištirtos jų savybės. Nustatyta, kad:
 - 2.1. Susintetintų junginių amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialų vertės nepriklauso nuo donorinio pakaito prigimties.
 - 2.2. Susintetintiems junginiams būdinga bipolinė subalansuota krūvininkų pernaša.
 - 2.3. Junginiai pasižymi intramolekuline krūvio pernaša ir mažu singletinės ir tripletinės energijų skirtumu (0,02–0,06 eV).
 - 2.4. Susintetintiems junginiams būdingas termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos efektas.
 - 2.5. Junginiai išbandyti kaip emiteriai organinių šviesos diodų struktūrose. Geriausiomis savybėmis pasižymėjo prietaisas, kuriame panaudotas 1,3-bis-(9,9-dimetilakridan-10-il)-4,6-

dicianbenzeno emiteris. Optimizuoto prietaiso didžiausias skaistis siekė 20 700 cd/m² (8 V), o didžiausias srovės, galios ir išorinis kvantinis efektyvumas buvo atitinkamai 68 cd/A, 62 lm/W ir 22,5 %.

3. Susintetinta serija naujų skirtingus donorinius pakaitus turinčių dicianfenilpiridino darinių ir iširtos jų savybės. Nustatyta, kad:
 - 3.1. Junginiams būdingas didelis terminis stabilumas; jų 5 % masės nuostolių temperatūra yra intervale nuo 332 iki 366 °C. Junginiai pasižymi aukšta – 111–128 °C – stiklėjimo temperatūra.
 - 3.2. Junginių sluoksnių fotoluminescencijos kvantinės išeišos yra nuo 5 iki 45 %. Didžiausia fotoluminescencijos kvantinės išeišos verte (45 %) pasižymi 2-(*tret*-butoksi)-6-(difenilamino)-4-fenil-3,5-dicianopiridinas.
 - 3.3. Susintetintiems junginiams būdinga gana didelė tripletinės būsenos energija (2,71–2,90 eV).
 - 3.4. Donorinių grupių sujungimas su akceptoriumi dicianfenilpiridinu lemia intramolekulinės krūvio pernašos pasireiškimą. Ją patvirtinti leidžia solvatochromizmo efektas.

LITERATŪRA

1. TANG, C. W. and VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, vol. 51, 913–915. DOI: 10.1063/1.98799
2. CHO, D.-H. et al. Flexible integrated OLED substrates prepared by printing and plating process. *Organic Electronics.* **2017**, vol. 50, 170–176. DOI: 10.1021/am501521p.
3. SHOLZ, S. et al. Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Rev.* **2015**, vol. 115, 8449–8503. DOI: 10.1021/cr400704v.
4. IHN, S.-G. et al. An Alternative Host Material for Long-Lifespan Blue Organic Light-Emitting Diodes Using Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Adv. Sci.* **2017**, 1600502. DOI: 10.1002/advs.201600502
5. MÜLEN, K. and SCHERF, U. Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications. *Wiley-VCH*. Weinheim, **2006**, ISBN 3-527-31218-8.
6. YOOK, K. S. et al. Organic Materials for Deep Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2012**, vol. 24, 3169–3190. DOI: 10.1002/adma.201200627
7. ZILINSKAITE, V. et al. Derivatives of indandione and differently substituted triphenylamine with charge-transporting and NLO properties. *Dyes and Pigments.* **2015**, vol. 113, 38–46. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.07.028

8. QU, J. et al. Synthesis and electro-optical properties of helical polyacetylenes carrying carbazole and triphenylamine moieties. *Polymer*. **2007**, vol. 48, 4628–4636. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.06.011.
9. VAEZI-NEJAD, S. M. Xerographic time of flight experiment for the determination of drift mobility in high resistivity semiconductors. *International Journal of Electronics*. **1987**, vol. 62, 361–384. DOI: 10.1080/00207218708920988
10. VOLYNIUK, D. et al. Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Intermolecular Triplet–Singlet Energy Transfer. *J. Phys. Chem. C*. **2013**, vol. 117, 22538–22544. DOI: 10.1021/jp407397y
11. MEHES, G. et al. Influence of host matrix on thermally-activated delayed fluorescence: effects on emission lifetime, photoluminescence quantum yield, and device performance. *Org. Electron*. **2014**, vol. 15, 2027–2037. DOI: 10.1016/j.orgel.2014.05.027
12. CHA, J.-R. et al. Design of ortho-linkage carbazole-triazine structure for high efficiency blue thermally activated delayed fluorescent emitters. *Dyes and Pigments*. **2016**, vol. 134, 562–568. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.08.023
13. VALEUR, B. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. *Wiley-VCH*. Weinheim, **2001**. e-ISBN 3-527-60024-8.
14. REICHARDT, CH. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Third Edition. *WILEY-VCH*. Weinheim, **2003**. ISBN: 3-527-30618-815.
15. GOUSHI, K. et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nature Photonics*. **2012**, vol. 6, 253–258. DOI: 10.1038/nphoton.2012.31

PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Moksliniai straipsniai „Clarivate Analytics (Web of Science)“ duomenų bazėse esančiuose leidiniuose:

1. Skuodis, E.; Tomkeviciene, A.; Reghu, R. R.; Peculyte, L.; Ivaniuk, K.; Volyniuk, D.; Bezikonnyi, O.; Bagdziunas, G.; Gudeika, D.; Grazulevicius J. V. OLEDs based on the emission of interface and bulk exciplexes formed by cyano-substituted carbazole derivative. *Dyes and Pigments*. **2017**, vol. 139, 795–807.
2. Skuodis, E.; Bezikonnyi, O.; Tomkeviciene, A.; Volyniuk, D.; Mimaite, V.; Lazauskas, A.; Bucinskas, A.; Keruckiene, R.; Sini, G.; Grazulevicius, J. V. Aggregation, thermal annealing, and hosting effects on performances of an acridan-based TADF emitter. *Organic Electronics*. **2018**, vol. 63, 29–40.

PRANEŠIMŲ TARPTAUTINĖSE KONFERENCIJOSE SĄRAŠAS

1. Skuodis, E.; Tomkevičienė, A.; Gražulevičius, J. V. Synthesis and properties of cyano substituted carbazole derivatives. 17th international conference-school „Advanced materials and technologies“, Palanga, Lithuania. August 27–31, 2015.
2. Skuodis, E.; Tomkevičienė, A.; Gražulevičius, J. V. Glass-forming cyano substituted carbazole derivatives for optoelectronics. Baltic polymer symposium 2015. Sigulda, Latvia, September 16–18, 2015.
3. Skuodis, E.; Gražulevičius, J. V. Phenothiazine based derivatives for optoelectronic devices. 10th international conference on electronic processes in organic and inorganic materials, ICEPOM-10, Ternopol, Ukraine, May 23– 27, 2016.
4. Skuodis, E.; Tomkevičienė, A.; Volyniuk, D.; Gražulevičius, J. V. Synthesis and study of dicyanobenzene-based materials. Baltic polymer symposium 2016: Klaipėda, Lithuania. September 21–24, 2016.
5. Skuodis, E.; Bezvikonnyi, O.; Tomkevičienė, A.; Volyniuk, D.; Gražulevičius, J. V. Host-guest systems based on acridan derivative containing cyano groups for efficient TADF OLEDs. ECME 2017: 14th European Conference on Molecular Electronics, Dresden, Germany. 29 August – 2 September, 2017.

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Vardas, pavardė: Eigirdas Skuodis

Gimimo data ir vieta: 1989 m. birželio 12 d., Kaunas

El. paštas skuodis.eigirdas@gmail.com

Išsilavinimas ir darbo patirtis:

- | | |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nuo 2018 01 | Projekto „Bipolinių organinių puslaidininkių, pasižyminčių aukštomis liuminescencijos kvantinėmis išieigomis kietoje būsenoje, sintezė, tyrimai, taikymai“ jaunesnysis mokslo darbuotojas Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. |
| 2016 05 | Projekto „Organinių puslaidininkių tyrimo kompetencijos centras“ jaunesnysis mokslo darbuotojas Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. |
| 2016 11–2016 12 | Projekto „Organinių elektroaktyvių medžiagų, skirtų efektyviems ir patikimiems optoelektronikos prietaisams, sintezė ir tyrimai“ jaunesnysis mokslo |

- 2014–2018 darbuotojas Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Doktorantūros studijos Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje.
- 2012–2014 Taikomosios chemijos magistrantūros studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete.
- 2008–2012 Taikomosios chemijos bakalauro studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete.

PADĖKA

Darbo vadovei dr. Aušrai Tomkevičienei dėkoju už visapusišką pagalbą, idėjas ir kantrybę.

Prof. J. V. Gražulevičiui esu dėkingas už galimybę dirbti tiriamąjį darbą KTU Polimerų chemijos ir technologijos katedroje, pagalbą ir naudingus patarimus.

Dr. D. Volyniuk, A. Bezvikonnyi ir dr. K. Ivaniuk dėkoju už medžiagų fotofizikinių savybių matavimus, prietaisų formavimą ir tyrimus, dr. G. Ragaitei – už branduolių magnetinio rezonanso spektrus, dr. L. Pečiulytei ir dr. J. Simokaitienei – už medžiagų terminių savybių matavimus, infraraudonosios spinduliuotės sugerties spektrus ir naudingus patarimus. Dr. A. Bučinskui ir dr. D. Gudeikai dėkoju už masių spektrus, rentgeno difrakcinės analizės matavimus, teorinius medžiagų savybių skaičiavimus ir pagalbą bei vertingus patarimus.

Visiems kolegoms esu dėkingas už pagalbą, patarimus ir palaikymą. Artimiesiems dėkoju už tikėjimą manimi ir paramą.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BIPOLAR EMITTERS CONTAINING CYANO GROUPS

The science of physics and chemistry with engineering and industry have been developing intensively for the last hundred years as a result of modern technologies becoming an inseparable part of the world in modern times. The flame was the first source of man-made light until the time of accessible and affordable electric power, which superseded unhandy and danger flame. The first technologies of electric light as an incandescent bulbs and fluorescence lamps are becoming obsolete, and light emitting diodes are firmly entering into lighting

the world. The inorganic light emitting diodes are effective and reliable technology for lighting, but its still expensive production is limiting the development, without it, the choice of colours is limited. The organic light emitting diodes are not as effective and reliable, but they have some advantages as inorganic analogues with flexible and wide choice of colours; thus, they are widely used for displays and give the possibility to make touchscreens and flexible displays. However, the efficiency, brightness and lifetime of OLED are clearly lower than inorganic devices. The manufacturing of multilayer OLEDs is a long and complicated process too. The biggest problems of OLEDs are efficiency of short wavelength devices, lifetime, expensive and complicated manufacturing of multilayer structure.

The improvements of OLEDs efficiency could be done by looking for perspective emitters, hosts. The perspective materials for the OLED emitters should have the following characteristics:

- 1) High photoluminescence quantum yields;
- 2) High charges mobility;
- 3) Eligible electroluminescence colour;
- 4) Stability by morphological and electrochemical;
- 5) Simple and cheap synthesis;
- 6) Compatibility with other materials in OLED structure.

The series of characteristics are influencing the efficiency and reliability of OLED device. One of the most important parts of multilayer structure making is equal thickness of layers in the area, which is one of the basic characteristic for the reliability of the device. It is possible to achieve that by vacuum sublimation or spin coating technique, which is cheaper, but the choice of handy materials is small. Another important task is the selection of materials for multilayer structure. The characteristics of all materials of layers and the interoperability have a huge influence on the device. The most important part is the characteristics of emitting material and the interoperability with host material.

There are three generations of OLEDs. The first and most ineffective generation devices are the devices with fluorescence emitters. The second type of OLEDs phosphorescence emitters is sufficiently effective technology, but the effective emitters of the devices are expensive organic complex of iridium or platinum. The devices with phosphorescence pure organic emitters are not effectively described in literature. The third generation OLEDs with thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters that are showing higher efficiency than the first generation OLEDs and materials can be made from pure organic materials without rare metals. The structures of TADF materials are constructed of two basal parts of electron donating and electron withdrawing blocks, and this strategy is giving the possibility to plan wide diversity of structures and achieve desirable properties; thus, the investigations of TADF emitters for the OLEDs are perspective.

The electron donating chromophores are well known materials such as carbazole, phenothiazine, acridane, diphenylamine and others and have advantages and disadvantages that are widely described in literature. The materials that are exhibiting electron withdrawing properties are investigated further, and the intensive investigations are ongoing. The carbonitriles substituents are known as strong electrons acceptors and as a stable group of chemical and thermal actions. In this work, the three types of electron withdrawing blocks were used, and several electron donating parts were connected. The influence of structures on characteristics were investigated.

The aim of this work is to synthesize and investigate new donor and cyano acceptor derivatives to obtain perspective materials for the third generation OLEDs. The following tasks were set to achieve the aim of the work:

1. To synthesize carbazolyl substituted derivatives containing cyano groups;
2. To synthesize isophthalonitrile-based derivatives;
3. To synthesize phenylpyridine dicarbonitrile-based derivatives;
4. To investigate the properties of synthesized compounds by using experimental and computational methods;
5. To investigate the applicability of synthesized compounds in organic light emitting diodes.

The main statements of the dissertation:

- 1) 4,6-Bis(9,9-dimethylacridan-10-yl)isophthalonitrile is a perspective material as an emitter of green organic light emitting diodes.
- 2) Isophthalonitrile-based derivatives exhibited low splitting of singlet and triplet energies of 0.06 – 0.02eV and exhibited properties of thermally activated delayed fluorescence.
- 3) Pyridine-dicarbonitrile based derivatives exhibited high triplet energies that are higher than 2.70eV.

Conclusions

1. The series of new cyanophenyl and cyanocarbazolyl derivatives were synthesized, and their properties were studied.
 - 1.1. The derivatives exhibited ability to form molecular glasses with glass transition temperatures that are in the range of 77–111 °C; they demonstrated high thermal stability with 5% weight loss temperatures exceeding 300 °C.
 - 1.2. The synthesised compounds emitted blue or sky-blue light with photoluminescence quantum yields in the range of 15–50%. 3-(2,7-Dicyanocarbazol-9-yl)-9-ethylcarbazole showed the highest photoluminescence quantum yield reaching 50%.
 - 1.3. The synthesized compounds are capable of hole transporting. The highest hole mobility, exceeding 10^{-4} cm²/Vs at $6.4 \cdot 10^5$ V/cm

- electric field, was observed in the amorphous film of 3-(2,7-dicyanocarbazol-9-yl)-9-ethylcarbazole.
- 1.4. A combination of cyanophenyl or cyanocarbazolyl electron acceptor moieties and electron donating core resulted in a strong intramolecular charge transfer confirmed by the solvatochromism study of emission.
 - 1.5. 3-(2,7-Dicyanocarbazol-9-yl)-9-ethylcarbazole was studied as exciplex-forming the emitter in OLED structures. The yellow exciplex OLED exploiting the effect of thermally activated delayed fluorescence had maximum brightness of 6260 cd/m² and external quantum efficiency of 5.8%. The sky-blue OLED showed the maximum brightness of 3600 cd/m² and maximum current efficiency of 9.9 cd/A, maximum power efficiency of 8.8 lm/W, and maximum external quantum efficiency of 4.2%.
2. The series of new isophthalonitrile-based derivatives containing different donating units were synthesized, and their properties were studied.
 - 2.1. The ionization potential values of the amorphous layers of the synthesized compounds do not depend on the nature of the donor.
 - 2.2. The synthesized compounds are capable of transporting holes and electrons.
 - 2.3. The studied derivatives showed strong intramolecular charge transfer and small singlet-triplet energy splitting (0.02–0.06eV).
 - 2.4. The synthesized compounds showed thermally activated delayed fluorescence.
 - 2.5. The derivatives were tested as emitters in OLEDs. 1,3-Bis-(9,9-dimethylacridan-10-yl)-4,6-dicarbonitrilebenzene showed good performance as TADF emitter in OLED with maximum brightness of 20700 cd/m², maximum current, power and external quantum efficiencies of 68 cd/A, 62 lm/W and 22.5%.
 3. The series of new dicyanophenylpyridine-based compounds containing different electron donor units were synthesized, and their properties were studied.
 - 3.1. The compounds demonstrated high thermal stability with 5% weight loss temperatures ranging from 332 to 366 °C and high glass transition temperatures in the range of 111–128 °C.
 - 3.2. The photoluminescence quantum yields of thin films of the synthesized derivatives range from 5 to 45%. 2,6-Bis((4-*tert*-butylphenyl)-(4-biphenyl)-amino)-4-phenylpyridine-3,5-dicarbonitrile solution exhibited the highest photoluminescence quantum yield.
 - 3.3. The synthesized compounds showed high triplet energies in the range of 2.71–2.90eV.

- 3.4. The combination of different electron donating groups with dicyanophenylpyridine electron acceptor core resulted in a strong intramolecular charge transfer that was confirmed by solvatochromism study of emission.

UDK 547.339+628.9.03](043.3)

SL344. 2019-05-02, 2,25 leidyb. apsk. 1. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas