

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

GINTARĖ GRYBAUSKAITĖ-KAMINSKIENĖ

NAUJŲ KARBAZOLO DARINIŲ, TURINČIŲ 10H-FENTIAZINO, TRIFENILSILANO, FOSFONIL-4-METILBENZENO IR BENZNITRILO FRAGMENTUS, SINTEZĖ, SAVYBIŲ TYRIMAI IR PRITAIKYMAS ORGANINIUOSE ŠVIESTUKUOSE

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

2019, Kaunas

Disertacija rengta 2014–2018 m. Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Audrius Bučinskas (Kauno technologijos universitetas, Fiziniai mokslai, Chemija N 003; Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija T 008) (2017-2018 m.).

Prof. Dr. Gintaras Buika (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija T 005 (2014-2017 m.).

Redagavo: Aurelija Gražina Rukšaitė (leidykla „Technologija“)

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Šarūnas MEŠKINIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008) – pirmininkas;

Pavel ARSENYAN – (Latvijos organinės sintezės institutas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008);

Vidas GULBINAS – (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002);

Jolita OSTRAUSKAITĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. rugpjūčio 23 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

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

Tel. + 370 37 30 00 42; faks. + 370 37 32 41 44; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2019 m. liepos 23 d.

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

IVADAS

Pastaruosius metus organiniai šviesos diodai (OLED) yra projektuojami ir plačiai gaminami. Toks žaibiškas OLED populiarumas plokščiųjų ekranų ir apšvietimo prietaisų technologijų rinkoje atsirado dėl autentiškų naudų, tokių kaip lankstumas, mažas svoris, plonumas, greitas atsako laikas ir geros prietaiso eksploatacinės savybės, paketo, o tokie produktai gali būti pritaikomi įvairiomis formomis [1]. Tačiau OLED turi ir silpnųjų pusių, tokių kaip mažas efektyvumas ir trumpa prietaiso gyvavimo trukmė. Šios sritys turi būti tobulinamos, tad ir OLED pritaikymo galimybes būtų galima praplėsti.

Dėl šių priežasčių yra aktualu plėtoti emituojančių medžiagų gamybą, kurios atitiktų didelio efektyvumo ir stabilumo reikalavimus prietaisams. Paskutiniaisiais metais buvo paskelbta apie efektyvius termiškai aktyvuotus uždelstosios fluorescencijos (TADF) emiterius. Tokie prietaisai yra gaminami naudojant tauriuosius metalus, kurie gali sukelti singletinių ir tripletinių energijų eksitonų radiacinius perėjimus [2]. Dėl to TADF emiteriai yra tinkami kaip didelio efektyvumo OLED medžiagos, keičiančios fluorescencinius ir fosforescencinius emiterius.

Šio darbo tikslas – naujų karbazolo darinių projektavimas, sintezė, savybių tyrimas ir pritaikymo galimybių įvertinimas organiniuose šviesos dioduose.

Tiksliui pasiekti buvo išsikelti šie **uždaviniai**:

- Karbazolo ir fentiazino fragmentus turinčių naujų bipolinių matricių sintezė, apibūdinimas, jų savybių tyrimas ir šių junginių pritaikymas fosforescuojančiuose OLED;
- Naujos serijos funkcionalizuotų bikarbazolo darinių, turinčių trifenilsilano, fluorocianobenzeno ir 1-hidrofosfonil-4-metilbenzeno fragmentus 9,9'-pozicijose, sintezė; jų terminių, elektrocheminių, fotofizikinių, fotoelektrinių ir krūvio pernašos savybių tyrimai ir pritaikymas OLED;
- Trifluorometil-pakeisto benzonitrilo ir karbazolo darinių, turinčių skirtingus pakaitus karbazolo fragmento C-2, C-7, C-3, C-6 padėtyse, sintezė ir savybių tyrimas bei pritaikymas termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos OLED.

Darbo naujumas

- Susintetinti ir ištirti nauji mažamolekuliniai dariniai su fentiazino ir karbazolo fragmentais. Nustatyta, kad junginiai pasižymi tinkamomis jonizacijos potencialo vertėmis, kurios yra atitinkamai 5,10 ir 5,25 eV, bei geromis bipolinėmis krūvio pernašos savybėmis. Junginiai yra panaudoti kaip matricos žaliuose ir raudonuose fosforescuojančiuose

šviesos dioduose, kurių maksimalūs srovės efektyvumai bei išoriniai kvantiniai našumai siekė atitinkamai 47,5/40,6 lm/W ir 20,0/10,5proc.

- Susintetinti nauji bikarbazolo dariniai, turintys trifenilsilano, fluorocianobenzeno ir fosfonil-4-metilbenzeno fragmentus 9,9'-pozicijose; Atlikti šių emiterių tyrimai, kurie pasižymi termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija ir formuoja eksipleksus. Vienas junginys yra panaudotas, kad būtų gautas baltas organinis šviesos diodas, kurio skaitis siekia 40900 cd/m², esant 15 V, maksimalūs srovės, energinis bei išorinis kvantinis efektyvumai yra atitinkamai 53,8 cd/A, 19,3 lm/W ir 18,8 proc.
- Suprojektuoti, susintetinti ir apibūdinti nauji karbazolo ir benzonitrilo dariniai, pasižymintys termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija ir agregacijos indukuota emisija. Buvo ištirtas metoksi- ir *tert*-butil pakaitų, prikabintų prie karbazolo fragmentų, poveikis fotofizikinėms savybėms. Nustatyta, jog šių grupių prijungimas leidžia padidinti uždelstosios fluorescencijos efektyvumą. Junginiai buvo išbandyti efektyviuose nelegiruotų sluoksnių organiniuose šviesos dioduose, kurių maksimalus kvantinis efektyvumas ir skaitis yra atitinkamai 7,2 proc. ir 15000 cd/m².

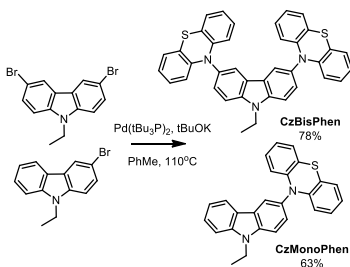
Autoriaus indėlis

Autorė suprojektavo, susintetino ir išgrynino 9 bipolinius junginius. Taip pat autorė atliko šiuos tyrimus: termogravimetrinė analizė, diferencinė skenuojamoji kalorimetrija, infraraudonoji spektroskopija, UV/Vis spektroskopija, ciklinė voltametriją, nuostovioji ir laikinės skyros fluorescencija. Buvo išanalizuoti jų rezultatai. Jonizacijos potencialai (fotoelektronų emisijos metodas) ir krūvininkų judriai buvo išmatuoti padedant dr. Dmytro Volyniukui (Kauno technologijos universitetas). Organiniai šviesos diodai sukonstruoti padedant dr. Khrystynai Ivaniuk, dr. Nataliya'ai Kostiv (Lvovo politechnikos universitetas, Ukraina) ir doktorantui Oleksandriui Bezvikonnyi (Kauno technologijos universitetas). Susintetintų junginių kvantinės chemijos skaičiavimai ir analizė atlikta bendradarbiaujant su dr. Gintautu Bagdžiūnu ir dr. Viktorija Mimaite.

1. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

1.1. 9-Etil-9*H*-karbazolo ir 10*H*-fentiazino fragmentus turintys dariniai

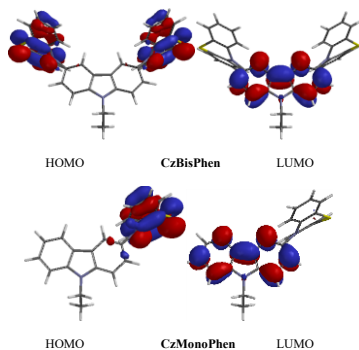
Darbe buvo panaudoti lengvai susintetinami brominti karbazolo junginiai. Galutiniai dariniai buvo susintetinti paladžio katalizuojamu *Buchwaldo-Hartwigo* metodu tarp Br-prijungto karbazolo ir fentiazino junginių. Optimizuotos *Buchwaldo-Hartwigo* reakcijos buvo vykdomos tolueno virimo temperatūroje, esant Pd(*t*-Bu₃P)₂ kaip katalizatoriui ir *t*BuOK kaip stipriai bazei. 9-Etil-9*H*-karbazolo ir 10*H*-fentiazino fragmentus turinčių darinių sintezės eiga pavaizduota **1** *schema*je.



1 *schema*. CzBisPhen ir CzMonoPhen darinių sintezė

1.1.1. Geometrinės struktūros ir molekulinės orbitalės

Darinių elektronų tankis HOMO lygmeniu yra lokalizuotas fentiazino fragmente, o LUMO lokalizuotas karbazolo fragmente (**1** *pav.*). HOMO/LUMO orbitalių vertės yra atitinkamai 4,91/1,28 eV ir 4,80/1,00 eV dariniuose CzBisPhen ir CzMonoPhen. Iš molekulinėse orbitalių daroma prielaida, jog CzBisPhen ir CzMonoPhen gali turėti panašias elektronų pernašos savybes dėl LUMO orbitalių, kurios yra lokalizuotos ant karbazolo fragmento abiejose molekulėse.



1 *pav.* Junginių HOMO/LUMO orbitalės (B3LYP/6-31G(d,p))

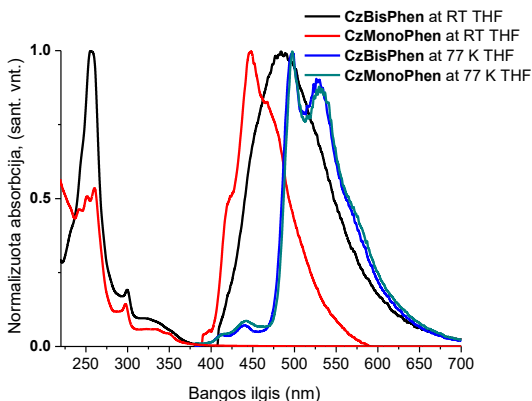
Be to, sužadintos singletinės S_1 ir tripletinės T_1 būsenos energijos buvo įvertintos naudojant (TD)-DFT ir B3LYP/6-31G(d,p) bazinį rinkinį vakuume. Molekulių sužadintų singletinių ir tripletinių energijų vertės **CzBisPhen** ir **CzMonoPhen** atitinkamai buvo 3,00/3,08 eV ir 2,65/2,69 eV.

1.1.2. Terminės savybės

Junginių terminės savybės ištirtos termogravimetrinės analizės (TGA) metodu (**1 lent.**). Junginių 5 proc. masės nuostolių temperatūros ($T_{dec-5proc.}$) vertės pasiekė 419 ir 327°C, atitinkamai **CzBisPhen** ir **CzMonoPhen**. Junginio **CzBisPhen** TGA kreivė ties 200–250°C parodė, jog junginio kristaluose yra likusio DMF tirpiklio. Šio tirpiklio buvimas kristale buvo įrodytas BMR analizės metodu. Todėl junginio **CzBisPhen** $T_{dec-5proc.}$ vertės buvo įvertintos iš antrojo kaitinimo kreivės.

1.1.3. Optinės ir fotofizikinės savybės

Junginių **CzBisPhen** ir **CzMonoPhen** praskiestų tirpalų THF eksperimentinės fotofizikinės charakteristikos pateiktos **2 pav.** Tirpalų spektrai buvo užrašyti esant kambario ir 77 K temperatūrai. Spektrų duomenys apibendrinti **1 lentelėje**. Optinės juostos intervalas, apskaičiuotas nuo raudonojo krašto sugerties pradžios pagal formulę $E = hc/\lambda$, **CzBisPhen** ir **CzMonoPhen** buvo atitinkamai 3,31 ir 3,40 eV. Kad būtų geriau suprastos karbazolo ir fentiazino darinių elektrinės savybės, sužadinimo energijos, kaip singletinio-singletinio perėjimo energijos, buvo įvertintos TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p) metodu ir THF polarizuoto kontinuumo modeliu ($\epsilon = 7,6$). Svarbu yra tai, jog buvo pastebėti reikšmingi panašumai tarp teorinių ir eksperimentinių UV-vis spektrų (**3 pav.** ir **1 lent.**).



2 pav. Normalizuoti junginių UV-vis and FL emisijos spektrai praskiestuose THF tirpaluose esant kambario ir 77 K temperatūrai

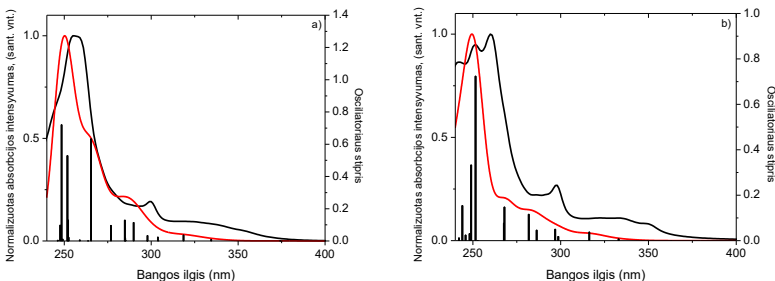
1 lentelė. Junginių optinės charakteristikos

Jung,	λ_{ab} a, nm	λ b, n m	Elektronų šuočiai	Osciliatoriaus stipris (f, au)	Elektronų šuočių pobūdis (proc.)
CzBis Phen	327	375	$S_0 \rightarrow S_1$ (CT)	0,0001	H→L (95)
	300	318	$S_0 \rightarrow S_5$ ($n \rightarrow \pi^*$)	0,0368	H-2→L (100)
		290	$S_0 \rightarrow S_{11}$ ($n \rightarrow \pi^*$)	0,1148	H→L+6 (34)
		285	$S_0 \rightarrow S_{14}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	0,1292	H-3→L (45)
	256	252	$S_0 \rightarrow S_{25}$	0,5292	H-2→L+3 (41)
		248	($\pi \rightarrow \pi^*$)	0,7204	H-3→L+1 (45)
		$S_0 \rightarrow S_{27}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)			
CzMo noPhen n	330	363	$S_0 \rightarrow S_1$ (CT)	0,0001	H→L (91)
		316	$S_0 \rightarrow S_3$ ($n \rightarrow \pi^*$)	0,0379	H-1→L (94)
		297	281	$S_0 \rightarrow S_7$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	0,1157
	260	268	$S_0 \rightarrow S_8$ ($n \rightarrow \pi^*$)	0,1478	H→L+1 (82)
		252	$S_0 \rightarrow S_{11}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)	0,7238	H-1→L+3 (59)

^a Eksperimentinis žemiausios energijos absorbcijos juostos bangos ilgis;

^b Teorinis žemiausios energijos absorbcijos juostos bangos ilgis

Junginių absorbcijos juostas, esančias ties 300 nm, galima priskirti $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ šuoliams fentiazino ir karbazolo fragmentuose, kurie yra dalinai uždrausti dėl simetrijos, nes orbitalės, esančio karbazolo fragmente, yra orientuotos lygiagrečiai su simetrijos ašimi [3]. Didžiausia osciliatoriaus jėga ($f=0,72$) ties 260 nm yra mišinys visiškai leistinų $\pi \rightarrow \pi^*$ šuolių šiuose konjuguotuose chromoforuose.



3 pav. Eksperimentinių (juoda linija) ir apskaičiuotų UV-vis spektrų (raudona linija) (B3LYP/6-31G(d,p)/PCM(THF)) palyginimas junginiuose **CzBisPhen** (a) ir **CzMonoPhen** (b)

1.1.4. Elektrocheminės savybės ir jonizacijos potencialai

Susintetintų junginių **CzBisPhen** ir **CzMonoPhen** elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltametrijos (CV) metodu, naudojant dichlormetane paruoštus junginių tirpalus ir buvo atitinkamai -4,86 eV ir -4,85 eV. Šios vertės yra gerai suderintos su teoriniais skaičiavimais, kurie parodo, jog HOMO vertės yra atitinkamai -4,91 ir -4,80 eV. Elektrocheminės charakteristikos pateiktos **2 lentelėje**. Elektronų fotoemisijos metodu išmatuoti susintetintų junginių kietųjų sluoksnių jonizacijos potencialai. Jų vertės yra nuo 5,10 iki 5,25 eV. Pastebima, jog fentiazino fragmentas padidina HOMO energijos lygmenį iki tokio, kuris koreliuoja su karbazolo darniais [4].

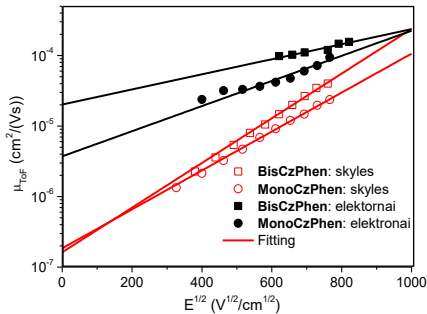
2 lentelė. Junginių fotofizikinės charakteristikos

Jung.	λ_{abs}^a , nm	λ_{em}^a , nm	QY (in THF/ solid) proc.	S ₁ (exp/ theo), eV	T ₁ (exp/ theo) eV	HOMO (exp ^b / theo), eV	LUMO O (exp ^c / theo), eV	IP solid ^d , eV
CzBis Phen	327 , 300 , 256	483	1,03 /1,32	3,03/ 3,00	2,61/ 2,65	-4,86/ -4,91	-1,55/ -1,28	5,25
Cz Mono Phen	330 , 297 , 260	448	0,07 /0,56	3,09/ 3,08	2,60/ 2,69	-4,85/ -4,80	-1,45/ -1,00	5,10

^a praskiestų tirpalų tetrahidrofurane absorbcijos ir fluorescencijos maksimumai ($\sim 10^{-5}$ M); ^b HOMO orbitalių vertė, apskaičiuota pagal formulę $\text{HOMO} = -1,40(qV_{\text{CV}}) - 4,60$ [5]; ^c LUMO orbitalių vertė, apskaičiuota pagal formulę $\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_g$; ^d nustatyti iš elektronų fotoemisijos spektrų kreivių

1.1.5. Krūvininkų pernašos savybės

Krūvininkų pernašos savybės buvo įvertintos kserografiniu lėkio trukmės metodu. Skylių dreifinio judrio priklausomybės nuo elektrino lauko stiprio grafikas yra pateiktas **4 pav.** Skylių dreifinio judrio vertės pateiktos **3 lentelėje.** Esant $6,73 \times 10^5$ V/cm elektros lauko stipriui, junginio **CzBisPhen** elektronų pernaša yra $1,56 \times 10^{-4}$ cm²/(Vs), o skylių pernaša yra keliomis eilėmis mažesnė (4×10^{-5} cm²/(Vs)), esant 6×10^5 V/cm elektros lauko stipriui).



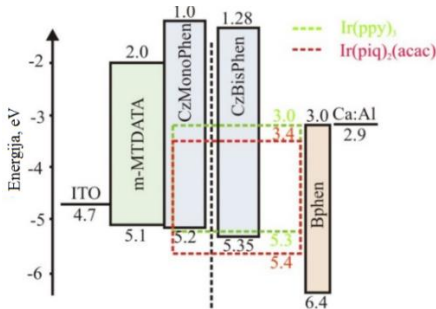
4 pav. Junginių **CzBisPhen** ir **CzMonoPhen** skylių ir elektronų dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

3 lentelė. Junginių **CzMonoPhen** ir **CzBisPhen** krūvininkų pernašos savybės

Junginys	μ_0 , cm ² /(V×s)	
	skylės	elektronai
CzMonoPhen	$1,85 \times 10^{-7}$	$3,72 \times 10^{-6}$
CzBisPhen	$1,62 \times 10^{-7}$	202×10^{-5}

1.1.6. Fosforescuojantys šviesos diodai

Junginiai **CzMonoPhen** ir **CzBisPhen** išbandyti kaip hostai fosforescuojančiuose šviesos dioduose. Prietaisai **IA**, **IB**, **IIA**, **IIB**, **IIIA**, **IIIB** buvo gauti vakuuminio išgarinimo metodu, padengiant komponentų sluoksnius ant indžio-alavo oksido (toliau-ITO) plokštelės. 4,4',4''-Tri[fenil(m-tolil)amino]tifenilaminas (toliau – m-MTDATA) buvo naudojamas skylių pernašos sluoksniuose. 4,7-difetil-1,10-fenantrolinas (toliau – Bphen) buvo naudojamas elektronų pernašos ir skylių blokavimo sluoksniams formuoti. PHOLED **IA**, **IB**, **IIA**, **IIB**, **IIIA**, **IIIB** gaminti naudotų komponentų energetinių lygmenų diagrama pavaizduota **5 pav.**



5 pav. PHOLED komponentų energetinių lygmenų diagrama

Prietaisų elektroliuminescencijos (toliau – EL) spektrai rodo, kad PHOLED prietaisai spinduliuoja žalią ir raudoną šviesas, o CIE spalvotumo koordinatės (x, y) yra (0,30; 0,63) ir (0,68; 0,31) atitinkamai žalių ir raudonų prietaisų.

PHOLED elektroliuminescencinės charakteristikos pateiktos 4 lentelėje. Efektyvi krūvininkų pernaša į emisijos sluoksnį užtikrina prietaisų IIA ir IIB nedideles įsijungimo įtampas (V_{on}) vertes (2,5 V).

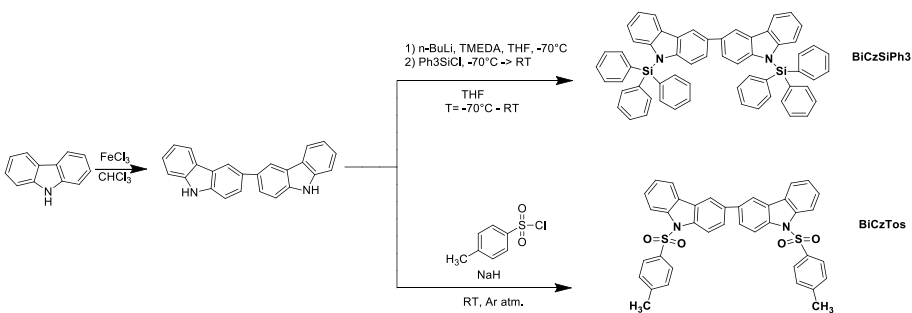
Įterpiančią prietaisą papildomą m-MTDATA kaip skylių pernašos sluoksnį, galima pasiekti geresnių PHOLED charakteristikų. Maksimaliu skaisčiu pasižymi prietaisai IIA ir IIB ir atitinkamai buvo 27262 cd/m^2 ir 58794 cd/m^2 , esant 7,5 V įtampai. O prietaisų IA ir IB maksimalus skaisčius buvo pasiektas atitinkamai 2698 cd/m^2 ir 3235 cd/m^2 , esant tai pačiai įtampai. Esant V_{on} 2,5 V, maksimalūs skaisčiai buvo gauti prietaisuose IIIA ir IIIB ir buvo atitinkamai 59558 cd/m^2 ir 59110 cd/m^2 . Prietaiso IIB srovės efektyvumas siekia 74,1 cd/A , o energinio efektyvumo vertė buvo 47,5 lm/W .

4 lentelė. Elektroliuminescencinės prietaisų charakteristikos

Prietaisai	V_{on}/V (@10 cd/m^2)	Skaistis (cd/m^2)	Srovės efektyvumas (cd/A)	Energinis efektyvumas (lm/W)	Išorinis kvantinis efektyvumas (proc.)
IA	3,5	4995 (9,0V)	6,89	5,4	1,8
IB	3,5	3235 (7,5V)	4,45	2,5	1,16
IIA	2,5	29913 (6,5V)	49,4	34,1	12,9
IIIB	2,5	58974 (7,5V)	74,1	47,5	20,0
IIIA	2,5	59558 (10,0V)	28,2	40,6	7,2
IIIB	3,0	59110 (10,0V)	37,4	29,6	10,5

1.2. Trifenilsilano ir fosfonil-4-metilbenzeno fragmentus turintys bikarbazolo dariniai

3,3'-bikarbazolas turi ne tik aukštą tripletinės būsenos energiją E_T , bet ir mažą ΔE_{ST} (0,48 eV) [6]. 2011 m. Kim ir kt., remdamiesi DFT teoriniais skaičiavimais, nustatė, jog bikarbazoliniai oligomerai, sujungti per 3,3'-poziciją, gali turėti didesnes E_T nei dažniausiai naudojamas mėlynas fosforescuojantis emiteris – FIrpic [7]. Taigi dėl erdviškai susuktos struktūros bikarbazoliniai dariniai gali smarkiai sumažinti matrica-matrica agregaciją ir suformuoti eksimerą. Vykdydami bikarbazolo dimerizacijos reakcijas, galima pagerinti terminį ir morfologinį junginių stabilumą. Be to, bikarbazolo darinių elektrinės savybės gali būti derinamos per chemines 9,9'-pozicijos modifikacijas [8]. Taigi šios savybės puikiai pritaikomos kuriant hostus mėlyniems ar žaliems fosforescuojantiems šviesos diodams [9, 10]. Dėl šių priežasčių buvo susintetinta serija 3,3'-bikarbazolo darinių, kurie modifikuoti trifenilsilano ir fosfonil-4-metilbenzeno fragmentais per 9,9'-poziciją.



2 schema. BiCzSiPh₃ and BiCzTos darinių sintezė

Bikarbazolo darinių sintezė pavaizduota 2 **schema**je. Pirmiausia *Friedeljo-Craftso* metodu, naudojant FeCl₃ Luiso rūgštį kaip katalizatorių, buvo susintetintas 9H,9'H-3,3'-bikarbazolas. Po to du simetriniai bipoliniai dariniai buvo sintetinami su 3,3'-bikarbazolo fragmentu. Naudojant tetrametiletildiaminą (TMEDA) ir 1,7 M n-BuLi, esant -40°C, buvo gautas litintas tarpinis produktas, kuris po to buvo gėsinamas su chlortrifeniilsilano esant -70°C. Galutinis junginys **BiCzSiPh₃** buvo gautas kaip bespalviai amorfiniai milteliai. **BiCzTos** buvo susintetintas, kai bikarbazolas, NaH ir *p*-toluensulfonil chloridas buvo ištirpintas THF, esant Ar atmosferai. Galutinis produktas buvo gautas po kristalizacijos kaip bespalviai milteliai.

1.2.1. Terminės savybės

Visi junginiai pasižymėjo dideliu terminiu stabilumu (5 lentelė.). Jų 5 proc. masės nuostolių temperatūros ($T_{d-5proc.}$) vertės buvo 372 °C ir 349 °C atitinkamai junginių **BiCzSiPh₃** ir **BiCzTos**. Aiškūs stiklėjimo signalai (T_s) išsidėstė nuo 126°C iki 149 °C. Junginių **BiCzSiPh₃** ir **BiCzTos** lydymosi temperatūros (T_{lyd}) buvo atitinkamai 403–406 °C ir 311 °C. Junginys **BiCzSiPh₃** buvo išskirtas kaip kristalinė medžiaga, kurio T_{kr} buvo 253 °C.

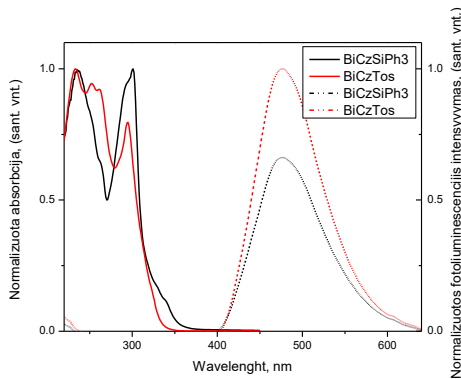
5 lentelė. Junginių **BiCzSiPh₃** ir **BiCzTos** terminės savybės

Junginys	T_s^a , °C	T_{lyd}^a , °C	T_{kr}^a , °C	$T_{d-5proc.}^b$, °C
BiCzSiPh₃	149	406; 404	253	372
BiCzTos	126	311	-	349
BCzPh	100	-	-	340

^a Nustatyta DSC metodu; ^b Nustatyta TGA metodu

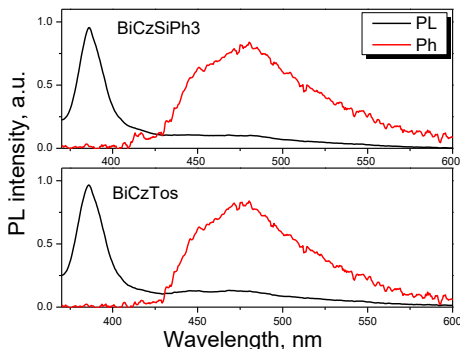
1.2.2. Optinės ir fotofizikinės savybės

Optinės ir fotofizikinės junginių savybės pateiktos 6 pav. ir 6 lentelėje. Junginiuose **BiCzSiPh₃** ir **BiCzTos** optinės juostos tarpas buvo atitinkamai 3,49 eV ir 3,70 eV. Junginių PLQY praskiestuose THF tirpaluose buvo atitinkamai 41,2 proc. ir 11,5proc., o sluoksnių PLQY buvo 1,44 proc. ir <1proc.



6 pav. Junginių **BiCzSiPh₃** ir **BiCzTos** praskiestų tirpalų THF UV absorbcijos ir fosforescencijos spektrai esant kambario ir 77 K temperatūrai

Ekspirimentiškaiai buvo nustatyta junginių tripletinės būsenos energija. Ji apskaičiuota pasinaudojus fosforescencijos spektrais, kurie buvo užrašyti iš junginių praskiestų tirpalų THF, esant 77 K temperatūrai. Fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai pateikti **7 pav.**



7 pav. Junginių praskiestų tirpalų THF fluorescencijos (PL) ir fosforescencijos (Ph) spektrai esant 77 K

Junginių **BiCzSiPh₃** ir **BiCzTos** tripletinės būsenos energijos vertės buvo atitinkamai 3,84 eV ir 2,82 eV. Šios vertės yra pakankamai didelės, kad junginiai būtų panaudoti kaip hostai mėlynuose PHOLED.

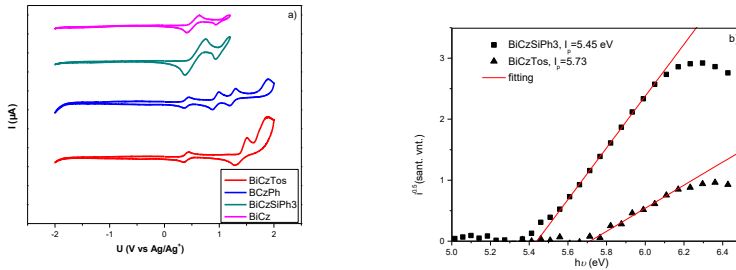
6 lentelė. Junginių **BiCzSiPh₃** ir **BiCzTos** charakteristikos

Jung.	λ_{em} , nm	QY (THF /sl), proc.	S ₁ (exp), eV	T ₁ (exp), eV	HOMO (exp), eV	LUMO (exp), eV	IP (sl), eV
BiCz	390	41,2/1,44	3,29	2,84	-5,43	-1,94	5,45
SiPh₃							
BiCz	350	11,5/<1	3,30	2,82	-6,08	-2,38	5,73
Tos							

1.2.3. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Junginių CV kreivės pavaizduotos **8a pav.** Pagal CV matavimus nustatyta, kad junginių **BiCzSiPh₃** ir **BiCzTos** HOMO vertės yra atitinkamai 5,43 ir 6,08 eV. Junginio **BiCzTos** aukščiausių užimtų molekulinų orbitalių (HOMO) energijų vertės yra mažesnės nei Flrpic (-5,60 eV), ir tai rodo, jog abi matricos gali padidinti teigiamų krūvininkų įnešimą į Flrpic ir sukelti tiesioginę krūvininkų rekombinaciją emitoriuje [11].

Junginio **BiCzSiPh₃** LUMO vertės yra 1,94 eV, junginio **BiCzTos** – 2,38 eV. Rezultatai rodo, jog elektronų injektavimas į emituojančius sluoksnius turėtų prietaisuose būti pagerintas [12].

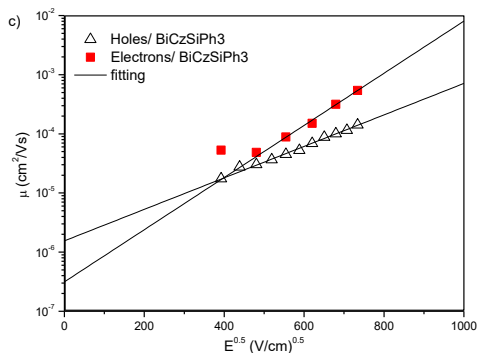


8 pav. Junginių **BiCzSiPh₃** ir **BiCzTos** CV kreivės ir elektronų fotoemisijos ore spektrai

EP metodu nustatyti junginių **BiCzSiPh₃** ir **BiCzTos** kietųjų sluoksnių jonizacijos potencialai (IP_{EP}) buvo atitinkamai 5,45 eV ir 5,73 eV. Junginių elektronų fotoemisijos spektrai parodyti **8 pav., b**. Šie rezultatai yra panašūs į iš CV gautus rezultatus.

1.2.4. Krūvininkų pernašos savybės

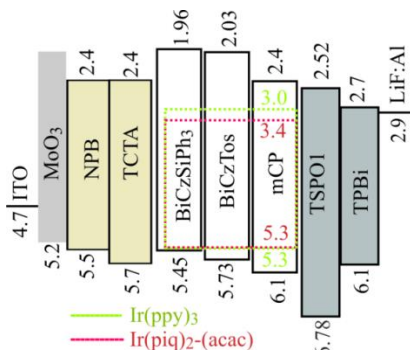
Darinio **BiCzSiPh₃** amorfiniuose sluoksniuose skylių ir elektronų dreifinio judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio kreivės pateiktos **9 pav.** ir yra nuo 10^{-5} iki 10^{-4} cm^2/Vs . Šio junginio elektronų dreifinis judris yra kelis kartus didesnis nei skylių dreifinis judris ir atitinkamai yra $5,4 \times 10^{-4}$ cm^2/Vs ir $1,4 \times 10^{-4}$ cm^2/Vs , esant $5,3 \times 10^5$ V/cm stiprio elektros laukui.



9 pav. **BiCzSiPh₃** sluoksnių skylių ir elektronų dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

1.2.5. Fosforescuojantys šviesos diodai

Susintetinti junginiai išbandyti PHOLED struktūrose kaip matricos hostai raudonos ir žalios spalvos emiteriams Ir(ppy)_3 ir $\text{Ir(piq)}_2\text{-(acac)}$. PHOLED gaminti naudotų komponentų energetinių lygmenų diagrama pavaizduota **10 pav.**, prietaisų charakteristikos pateiktos **7 lentelėje**.



10 pav. PHOLED komponentų energetinių lygmenų diagrama

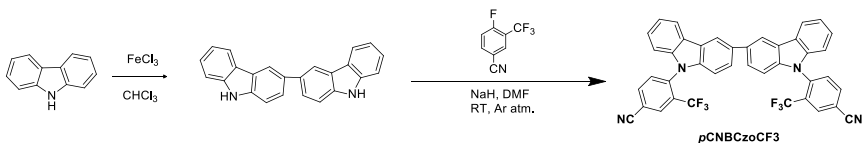
Geriausiomis charakteristikomis pasižymėjo žalias prietaisas, kurio didžiausias skaitis 16200 cd/m^2 , srovės efektyvumas prietaise siekia 45 cd/A , energinis efektyvumas – 25 lm/W , išorinis kvantinis efektyvumas siekia $13,8 \text{ proc.}$ Geriausias raudonas prietaisas pasižymėjo didžiausiu skaisčiu, esančiu 10000 cd/m^2 , srovės efektyvumas – $5,4 \text{ cd/A}$, energinis efektyvumas – $3,5 \text{ lm/W}$, išorinis kvantinis efektyvumas siekia $7,7 \text{ proc.}$

7 lentelė. Prietaisų charakteristikos

Prietaisas	V_{on} , V	Skaistis, cd/m^2	Srovės efektyvumas, cd/A	Energinis efektyvumas, lm/W	Išorinis kvantinis efektyvumas, proc.
žalias-A	4,0	16200	45	25	13,8
žalias-B	8,2	80	0,27	0,1	0,1
žalias-C	5,0	22000	40	17	12,1
raudonas-A	4,0	10000	5,4	3,5	7,7
raudonas-B	4,5	1600	1,3	0,9	2,2
raudonas-C	4,3	4300	10,1	5,8	12,3

1.3. Bikarbazolo darinys kaip efektyvus uždelstosios fluorescencijos emiteris

Bikarbazolo darinių sintezė pavaizduota **3** **schema**je. Pirmiausia *Friedelio-Craftso* metodu, naudojant FeCl_3 Luiso rūgštį kaip katalizatorių, buvo susintetintas 9*H*,9'*H*-3,3'-bikarbazolas. Junginys **pCNBCzoCF₃** buvo susintetintas kambario temperatūroje Ar atmosferoje per nukleofilinio pakeitimo reakciją tarp NaH ir 4-fluor-3-(trifluormetil)benzitrilo.

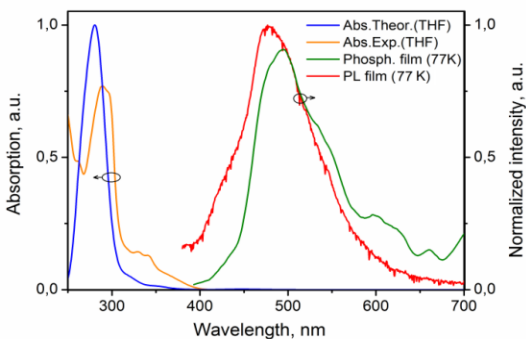


3 **schema**. **pCNBCzoCF₃** darinio sintezė

1.3.1. Optinės savybės

11 pav. yra pateikti teoriškai apskaičiuoti ir eksperimentiškai gauti junginio **pCNBCzoCF₃** UV/Vis absorbcijos spektrai bei nuostoviosios fluorescencijos emisijos ir fosforescencijos spektrai.

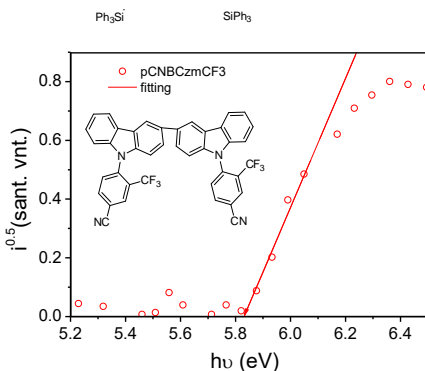
Buvo pastebėtas itin mažas junginio **pCNBCzoCF₃** singletinių-tripletinių energijų skirtumas ΔE_{ST} . Junginio **pCNBCzoCF₃** kietų sluoksnių PL ir Phos emisijos maksimumo bangos ilgiai išsidėsto labai panašiai. PL maksimumo bangos ilgis buvo 447 nm (raudona kreivė), o Phos maksimumo bangos ilgis buvo 479 nm (žalia kreivė). Taigi ΔE_{ST} vertė buvo tik 0,011 eV ir yra pagrįsta TD DFT skaičiavimais ($S_1 = 2,768$ eV, $T_1 = 2,757$ eV).



11 pav. Junginio praskiestų tirpalų THF (10^{-5} M) absorbcijos ir emisijos spektrai

1.3.2. Fotoelektrinės savybės

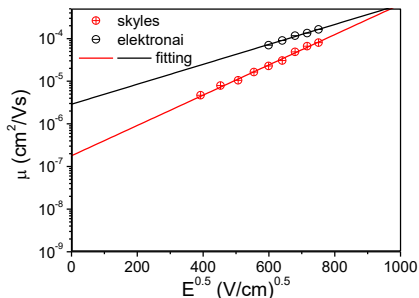
Junginio *p*CNBCzoCF₃ kietos būsenos sluoksnio elektronų fotoemisijos spektras pateiktas **12 pav.** Nustatyta IP_{PE} vertė yra 5,84 eV ir yra didesnė už IP_{CV} vertę (5.41 eV) [13]. Toks neatitikimas yra dėl tarpmolekulinių sąveikų, kurios gali vykti junginio *p*CNBCzoCF₃ kietuose sluoksniuose. Optinis tarporbitalinis skirtumas (E_a) buvo apskaičiuotas 2,92 eV.



12 pav. Junginio *p*CNBCzoCF₃ elektronų fotoemisijos spektras

1.3.3. Krūvininkų pernašos savybės

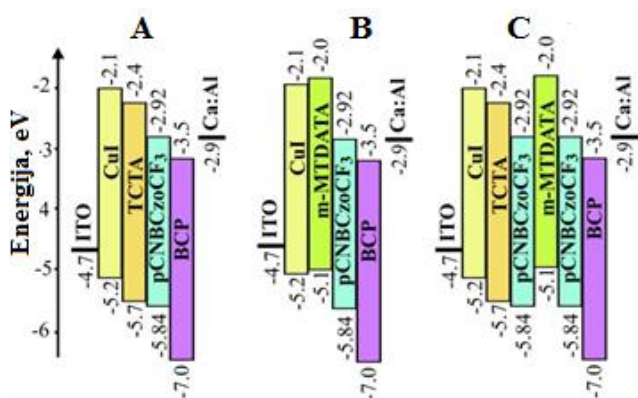
Krūvininkų dreifinių jūdių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio kreivės pateiktos **13 pav.** Junginys *p*CNBCzoCF₃ pasižymi bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis. Šio junginio elektronų dreifinis judris $1,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ yra du kartus didesnis, palyginti su skylių dreifiniu judriu $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant elektros lauko stipriui $5,6 \times 10^5 \text{ V/cm}$. Taip yra dėl į *p*CNBCzoCF₃ molekulę įterptos stiprios elektronus pritraukiančios CF₃ grupės [13]. Šios krūvininkų pernašos savybės junginiuose *p*CNBCzoCF₃ yra vienos geriausių, skirtos TADF junginiams [14].



13 pav. Junginio *p*CNBCzoCF₃ krūvininkų dreifinių jūdių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio

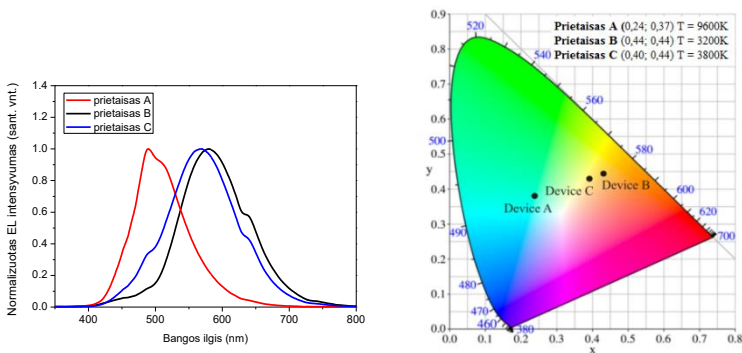
1.3.4. OLED charakteristikos

Buvo sukonstruoti trys OLED prietaisai **A-C**, kuriuos gaminant naudotų komponentų energetinių lygmenų diagrama pavaizduota **14 pav.**



14 pav. OLED **A-C** komponentų energetinių lygmenų diagrama

Prietaisų elektroluminescencijos (EL) spektrai (**15 pav., a**) rodo, kad OLED **A** spinduliuoja šviesiai mėlyną spalvą ties 490 nm, **B** prietaisas spinduliuoja oranžinės spalvos šviesą ties 580 nm.



15 pav. OLED **A-C** elektroluminescencijos spektrai (a) ir prietaisų CIE spalvotumo koordinatinių diagrama

Kombinuojant prietaisus **A** ir **B** į vieną prietaisą, buvo gautas didelio efektyvumo prietaisas **C**, kurio šviesos emisija buvo artima šiltai spalvinei žvakės gamai. Prietaiso **C** elektroluminescencijos spektras yra nuo 450 iki 750 nm (**15 pav., a**).

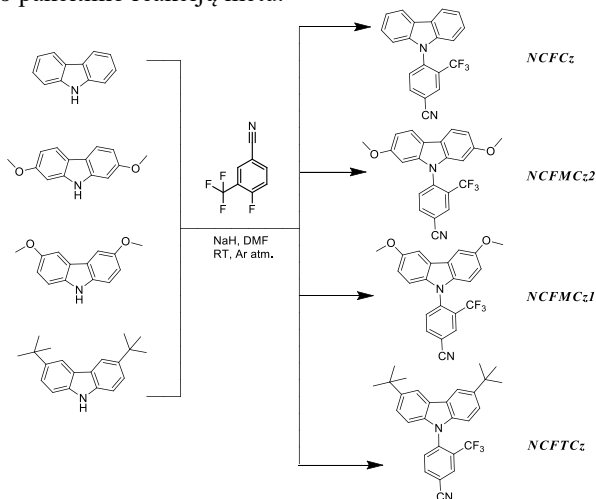
Visų trijų OLED elektroliuminescencinės charakteristikos pateiktos **8 lentelėje**.

8 lentelė. Elektroliuminescencinės prietaisų **A-C** charakteristikos

Prietaisas	V_{on} (V)	Max. skaitis @ 15 V (cd/m^2)	Max. srovės efektyvumas (cd/A)	Max. energinis efektyvumas (lm/W)	Max. išorinis kvantinis efektyvumas (proc.)	CIE spalvotumo koordinatės (x, y)
A	3,4	29300	15,5	10,3	6,3	(0,24; 0,37)
B	2,8	34500	18,2	12,1	9,4	(0,44; 0,44)
C	6,8	40900	53,8	19,3	18,8	(0,40; 0,44)

1.4. Karbazolo-benzonitrilo dariniai

Šio darbo etapo tikslas buvo susintetinti ir ištirti karbazolo-benzonitrilo darinius. Junginių sintezė pavaizduota **4 schemeje**. Pradinės medžiagos – 2,7-dimetoksi-9H-karbazolas, 3,6-dimetoksi-9H-karbazolas, 3,6-di-*tert*-butil-9H-karbazolas – buvo paruoštos pagal metodikas, aprašytas literatūroje [15, 16, 17]. Galutiniai dariniai **NCFCz**, **NCFMCz2**, **NCFMCz1** ir **NCFTCz** susintetinti nukleofilinio pakeitimo reakcijų metu.



4 schema. Junginių **NCFCz**, **NCFMCz2**, **NCFMCz1** ir **NCFTCz** sintezė

1.4.1. Terminės savybės

Junginių **NCFCz**, **NCFMCz2**, **NCFMCz1** ir **NCFTCz** terminės charakteristikos pateiktos **9 lentelėje**. Visi junginiai išskirti kaip kristalinės medžiagos, o jų DSC kaitinimo metu buvo užfiksuoti endoterminio lydymosi signalai (T_{lyd}). Aukščiausia lydymosi temperatūra pasižymėjo junginys **NCFTCz** (228 °C). Šaldant ir antrojo DSC kaitinimo metu buvo pastebimos stiklėjimo temperatūros (T_s), kurios **NCFCz**, **NCFMCz2** ir **NCFMCz1** junginių atitinkamai yra 33, 53, 55 ir 88 °C. Junginių 5 proc. masės nuostolių temperatūros ($T_{d-5proc.}$) išsidėsto nuo 231 iki 254 °C. Junginio **NCFTCz** buvo aukščiausios T_{lyd} ir T_s temperatūros, ir tai gali būti aiškinama didesne molekuline mase, o tai sukelia stipresnę tarpmolekulinę sąveiką.

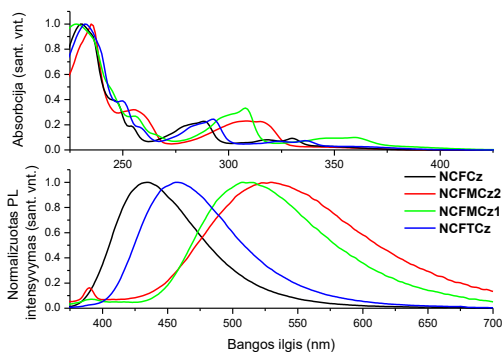
9 lentelė. Junginių **NCFCz**, **NCFMCz2**, **NCFMCz1** ir **NCFTCz** terminės charakteristikos

Junginys	$T_{d-5proc.}^a, ^\circ C$	$T_{lyd}^b, ^\circ C$	$T_s^b, ^\circ C$	$T_{kr}^b, ^\circ C$
NCFCz	231	142	33	-
NCFMCz2	248	181	53	121
NCFMCz1	254	152	55	-
NCFTCz	242	228, 216 ^c	88	171

^a Nustatyta TGA metodu; ^b Nustatyta DSC metodu; ^c Nustatyta DSC metodu antrojo kaitinimo metu

1.4.2. Fotofizikinės savybės

Junginių **NCFCz**, **NCFMCz2**, **NCFMCz1** ir **NCFTCz** praskiestų tirpalų toluene absorbcijos ir fluorescencijos spektrai pateikti **16 pav.** Fotofizikinės šių junginių charakteristikos pateiktos **10 lentelėje**. Junginių praskiestų tolueno tirpalų PL spektruose fiksuojami maksimumai, esantys atitinkamai ties 433, 529, 510 ir 448 nm (**16 pav.** ir **10 lent.**). Dėl elektronų pernašos tarp HOMO ir LUMO buvo pastebimi solvatochrominiai efektai praskiestuose THF tirpalų PL spektruose dėl padidėjusio tirpiklio poliariškumo ($\epsilon^{THF}=7,5$ ir $\epsilon^{toluenas}=2,38$). Taigi PL spektrai buvo fiksuoti ties 458, 563, 545 ir 483 nm (**10 lent.**). Sluoksnių PL spektrai yra panašūs į tirpalų toluene spektro vertes ir yra nuo 430 iki 513 nm.



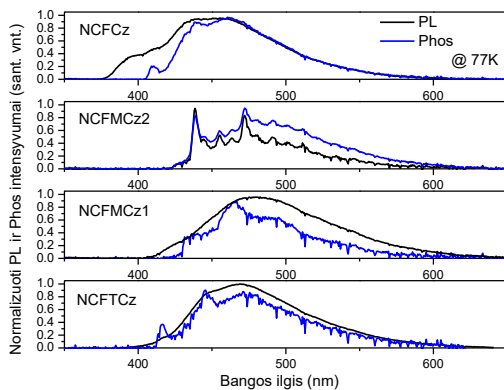
16 pav. Junginių **NCF Cz**, **NCFMCz2**, **NCFMCz1** ir **NCFTCz** 10^{-5} M tolueno tirpalų UV/Vis ir PL spektrai

10 lentelė. Karbazolo-benznitrilo darinių fotofizikinės charakteristikos

Junginys	λ_{em} ,	PLQY,	S_1 ,	T_1 ,	$\Delta E_{S_1T_1}$,
	nm	proc.			
toluene/THF/sluoksnyje					
NCF Cz	433/458/430	15,36/5,48/29,48	3,26	3,05	0,21
NCFMCz2	529/563/513	3,73/~0/16,95	2,91	2,91	0,05
NCFMCz1	510/545/513	19,9/2,62/52,17	3,01	2,90	0,11
NCFTCz	458/483/459	22,02/12,01/52,53	3,05	3,01	0,04

Ekspirimentišškai buvo nustatytos junginių **NCF Cz**, **NCFMCz2**, **NCFMCz1** ir **NCFTCz** singletinės (S_1) ir tripletinės (T_1) būsenos energijų vertės, kurios apskaičiuotos pasinaudojus fluorescencijos (PL) ir fosforescencijos (Phos) spektrais, užrašytais iš junginių praskiestų tirpalų THF, esant 77 K temperatūrai (**17 pav.**).

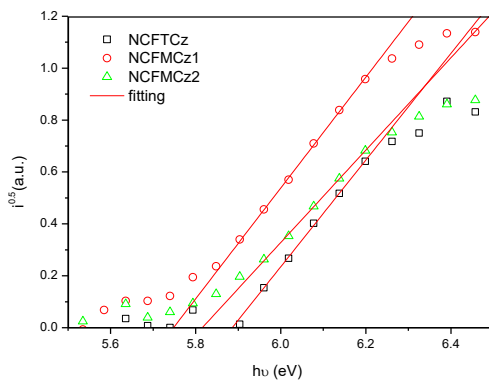
Singletinės energijos vertės svyravo nuo 2,91 eV iki 3,26 eV. Tripletinės energijos vertės svyravo nuo 2,90 eV iki 3,05 eV. Atskirtos HOMO ir LUMO, esant S_1 ir T_1 energijų vertėms nustatė žemas ΔE_{ST} vertes, kurios svyravo nuo 0,04 iki 0,21 eV [18].



17 pav. Junginių praskiestų tirpalų THF (10^{-5} M) PL ir Phos spektrai esant 77 K temperatūrai

1.4.3. Elektrocheminės savybės ir jonizacijos potencialai

CV ir fotoemisijos metodais gauti rezultatai ir apskaičiuoti jonizacijos potencialai pateikti **11 lentelėje**. Apskaičiuotos junginių **NCFCz**, **NCFMCz2**, **NCFMCz1** ir **NCFTCz** IP^{CV} vertės yra atitinkamai 5,91, 5,47, 5,45 ir 5,75 eV. Junginių **NCFCz**, **NCFMCz2**, **NCFMCz1** ir **NCFTCz** kietos būsenos sluoksnių elektronų fotoemisijos spektrai pateikti **18 pav.** IP^{PE} reikšmės išsidėsto nuo 5,75 eV iki 5,89 eV. Visais IP^{CV} , IP^{PE} ir IP^{teor} atvejais jonizacijos potencialų reikšmės išsidėstė taip: **NCFCz** > **NCFTCz** > **NCFMCz2** > **NCFMCz1**.



18 pav. Junginių elektronų fotoemisijos spektrai

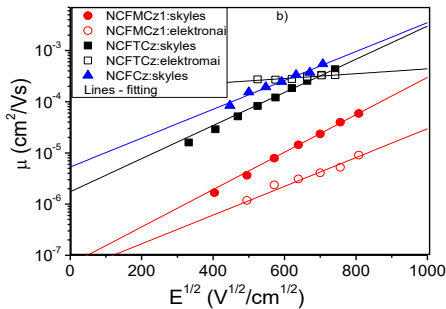
11 lentelė. Junginių **NCFCz**, **NCFMCz2**, **NCFMCz1** ir **NCFTCz** elektrocheminės savybės ir giminingumo elektronui reikšmės

Junginys	$IP^{CV}/IP^{PE}/IP^{teor}$, eV	E_A/E_A^{PE} , eV
NCFCz	5,91 / - / 7,20	2,57/-
NCFMCz2	5,47 / 5,82 / 6,47	2,58/2,66
NCFMCz1	5,45 / 5,75 / 6,40	2,59/2,79
NCFTCz	5,75 / 5,89 / 6,82	2,35/2,77

^a teoriškai apskaičiuota naudojant B3LYP/6-31G(d,p)

1.4.4. Krūvininkų pernašos savybės

Krūvininkų dreifinių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio kreivės pateiktos **19 pav.** ir **12 lentelėje**. Junginiai **NCFMCz1** ir **NCFTCz** pasižymi bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis. Jų sluoksniuose užfiksuoti krūvių dreifiniai judriai siekia 10^{-4} cm^2/Vs , esant didesniai nei 3×10^5 V/cm stiprio elektros laukui.



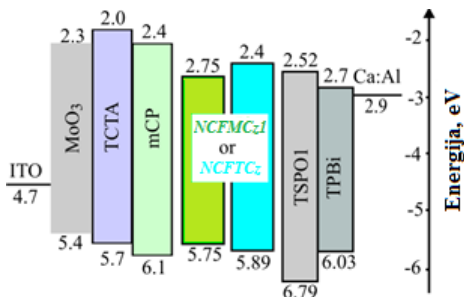
19 pav. Junginių sluoksnių krūvininkų dreifinių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio

12 lentelė. Junginių krūvininkų pernašos savybės

Junginys	μ_h , cm^2/Vs	μ_e , cm^2/Vs
	at $5,6 \times 10^5$ V/cm	
NCFCz	$6,6 \times 10^{-4}$	-
NCFMCz2	-	-
NCFMCz1	$3,6 \times 10^{-5}$	6×10^{-6}
NCFTCz	$4,4 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$

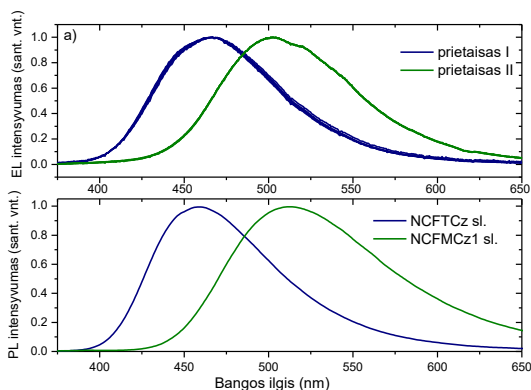
1.4.5. TADF OLED charakteristikos

Junginiai **NCFMCz1** ir **NCFTCz**, pasižymėję bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis ir PLQY didesnėmis nei 50 proc., buvo išbandyti organiniuose šviesos dioduose. Suformuoti prietaisai **I** ir **II**. OLED gamyboje naudotų komponentų energetinių lygmenų diagrama pavaizduota **19 pav.**



19 pav. Prietaisų **I** ir **II** energetinių lygmenų diagrama

OLED charakteristikos pateiktos **13 lentelėje**. Mėlynas ir žalias TADF OLED buvo pagaminti naudojant **NCFTCz** ir **NCFMCz1** nelegiruotų sluoksnių organiniuose šviesos dioduose, kurie pasižymėjo itin stabiliomis elektroluminescencijos (EL) spektrų vertėmis (**20 pav.**), esant skirtingiems elektriniams laukams.



20 pav. Prietaisų **I** ir **II** elektroluminescencijos ir **NCFTCz** bei **NCFMCz1** grynujų sluoksnių PL spektrai

Prietaisų **I** ir **II** elektroliuminescencijos (EL) spektrų maksimumai fiksuoti esant 466 ir 503 nm bangos ilgiui, ir tai atitinka junginių grynujų sluoksnių fotoluminescencijos (PL) bangų ilgį (**20 pav.**). Vadinas, prietaisų **I** ir **II** EL spektrai gali būti priskirti junginių **NCFTCz** ir **NCFMCz1** emisijai. Nedideli skirtumai tarp prietaisų EL spektrų ir junginių PL spektrų aiškinami sustiprinta uždelstą fluorescencija iš elektrinės eksitacijos [19].

14 lentelė. Prietaisų **I** ir **II** charakteristikos

Emitteris	PL _{max} ,	PLQY,	EL _{max} ,	EQE _{max} ,
	nm	proc.	nm	proc.
sluoksniai		prietaisai		
Mėlyni prietaisai (EL _{max} <500 nm)				
NCFTCz	460	52,53	466	3,2
Žali-geltoni prietaisai (500 nm<EL _{max} <580 nm)				
NCFMCz1	513	52,17	503	7,2

Du junginiai, **NCFTCz** ir **NCFMCz1**, pasižymėję didžiausiomis PLQY vertėmis, buvo išbandyti nelegiruotų sluoksnių organiniuose šviesos dioduose. Geriausias žalias prietaisas pasižymėjo išoriniu kvantiniu našumu, siekiančiu 7,2 proc., maksimalus skaištis – 15000 cd/m².

2. IŠVADOS

1. Du nauji mažamolekuliniai junginiai su fentiazino kaip donoro ir karbazolo kaip akceptorius fragmentais susintetinti ir ištirtos jų savybės. Susintetintiems junginiams būdingas didelis terminis stabilumas; jų 5 proc. masės nuostolių temperatūra viršija 327 °C. Buvo pasiektos pakankamai aukštos susintetintų junginių amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialų vertės (5,10–5,25 eV). 10*H*-fentiazino fragmentus turintys karbazolo dariniai pasižymėjo bipoline krūvininkų pernaša, siekiančia 10⁻⁵ cm²V⁻¹s⁻¹ skylių ir 10⁻⁴ cm²V⁻¹s⁻¹ elektronų, esant didelėms elektros lauko stiprio vertėms. Dėl efektyvių krūvininkų pernašos savybių junginiai 10,10⁹-(9-etil-9*H*-karbazol-3,6-diil)bi(10*H*-fentiazinas) ir 10-(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)-10*H*-fentiazinas išbandyti kaip matricos fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose, kurių didžiausi galios ir išoriniai kvantiniai efektyvumai buvo atitinkamai 47,5/40,6 lm/W ir 20,0/10,5 proc.

2. Susintetinti ir ištirti du nauji 3,3'-bikarbazolo dariniai, turintys trifenilsilano ir 1-hidrofosfonil-4-metilbenzeno fragmentus bikarbazolo fragmento 9,9'-pozicijose. Bikarbazolo fragmentas patvirtino, jog yra stipresnis donoras negu vienas karbazolo fragmentas, dėl to turi žemesnes jonizacijos potencialo vertes ir geresnę terminę bei elektrocheminę stabilumą. Junginiai gali egzistuoti stikliškosios būsenos; jų stiklėjimo temperatūros išsidėsto nuo 126 iki 149 °C; jiems būdingas didelis terminis stabilumas; jų 5 proc. masės nuostolių

temperatūra viršija 372 °C. Junginiui 9,9'-bis(trifenilsilil)-9*H*,9'*H*-3,3'-bikarbazolui būdinga bipolinė subalansuota krūvininkų pernaša ($1,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ skylėms ir $5,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ elektronams, esant elektrinio lauko stipriui $5,3 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$). Susintetinti junginiai nustatyti kaip efektyvūs raudoną ir žalią šviesą skleidžiantys fluoroforai. Jie buvo panaudoti ruošiant emisijos sluoksnius efektyviuose organiniuose šviesos dioduose, kurių maksimalus skaištis pasiekė 16200 cd/m², išorinis kvantinis našumas pasiekė 7,7 proc.

3. Susintetintas ir ištirtas kaip TADF emiteris bikarbazolo darinys, turintis trifluorometilbenzonitril fragmentą. Tyrinėjamas junginys pasižymi intramolekuline krūvio pernaša ir mažu singletinės ir tripletinės energijų skirtumu (0,011 eV), kas yra tinkama efektyviai TADF emisijai. Junginys pasižymėjo bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis ($8,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ skylėms ir $1,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ elektronams, esant elektrinio lauko stipriui $5,6 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$). Kombinuojant junginio TADF ir eksiplekso emisijas, galima pagaminti aukšto efektyvumo baltus organinius šviesos diodus, kurių šviesos emisija artima žvakės šiltai spalvinei gamai. Geriausias prietaisas pasižymėjo labai dideliu skaisčiu – 40900 cd/m², maksimalus srovės efektyvumas – 46,2 cd/A, energinis efektyvumas – 10,6 lm/W, maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas – 18,8 proc.

4. Susintetinta ir ištirta serija 9-fenil-9*H*-karbazolo darinių, turinčių skirtingus donoro fragmentus. Susintetintų junginių amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialų vertės priklauso nuo donorinio pakaito prigimties. Tik du junginiai pasižymi bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis, siekiančiomis $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, esant elektrinio lauko stipriui didesniai nei $3 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$; ir kietų sluoksnių PLQY vertėmis, didesnėmis nei 50 proc. Metoksi- ir *tert*-butil grupės, prijungtos prie karbazolo fragmento, leidžia padidinti uždelstosios fluorescencijos efektyvumą. Nustatytas žalio prietaiso termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos efektas, o didžiausias skaištis – 15000 cd/m², išorinis kvantinis efektyvumas – 7,2 proc.

LITERATŪRA

1. IM, Y. et al. Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. In: *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 2017. Vol. 29, no. 5, p. 1946–1963. Prieiga per internetą: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.6b05324>>.
2. UOYAMA, H. et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. In: *Nature* [interaktyvus]. 2012. Vol. 492, no. 7428, p. 234–238. Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23235877>>.
3. BUCINSKAS, A. et al. Structure–property relationship of isomeric diphenylethenyl-disubstituted dimethoxycarbazoles. In: *RSC Advances* [interaktyvus]. 2015. Vol. 5, no. 61, p. 49577–49589. Prieiga per internetą: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA09161F>>.
4. TOMKEVICIENE, A. et al. Impact of Linking Topology on the Properties of Carbazole Trimers and Dimers. In: *The Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus]. 2011. Vol. 115, no. 11, p. 4887–4897. Prieiga per internetą: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp111333v>>.
5. DANDRADE, B. et al. Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors. In: *Organic Electronics* [interaktyvus]. 2005. Vol. 6, no. 1, p. 11–20. Prieiga per internetą: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119905000030>>.
6. CHOPRA, N. et al. Effect of the Charge Balance on High-Efficiency Blue-Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. 2009. Vol. 1, no. 6, p. 1169–1172. Prieiga per internetą: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am900228b>>.
7. KIM, D. et al. Design of Efficient Ambipolar Host Materials for Organic Blue Electrophosphorescence: Theoretical Characterization of Hosts Based on Carbazole Derivatives. In: *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2011. Vol. 133, no. 44, p. 17895–17900. Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21942419>>.
8. SASABE, H. et al. 3,3'-Bicarbazole-Based Host Materials for High-Efficiency Blue Phosphorescent OLEDs with Extremely Low Driving Voltage. In: *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2012. Vol. 24, no. 24, p. 3212–3217. Prieiga per internetą: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201200848>>.
9. SHIN, M.-G. et al. A new N-fluorenyl carbazole host material: Synthesis, physical properties and applications for highly efficient

- phosphorescent organic light emitting diodes. In: *Organic Electronics* [interaktyvus]. 2011. Vol. 12, no. 5, p. 785–793. Prieiga per internetą: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119911000644>>.
10. JEON, S.-O. et al. 100% internal quantum efficiency and stable efficiency roll-off in phosphorescent light-emitting diodes using a high triplet energy hole transport material. In: *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 2008. Vol. 93, no. 6, p. 063306. Prieiga per internetą: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2969786>>.
 11. HOLMES, R.J. et al. Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping. In: *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 2003. Vol. 83, no. 18, p. 3818–3820. Prieiga per internetą: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1624639>>.
 12. SU, S.-J. et al. Tuning Energy Levels of Electron-Transport Materials by Nitrogen Orientation for Electrophosphorescent Devices with an ‘Ideal’ Operating Voltage. In: *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2010. Vol. 22, no. 30, p. 3311–3316. Prieiga per internetą: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200904249>>.
 13. CAO, X. et al. Alkyl effects on the optoelectronic properties of bicarbazole/ cyanobenzene hybrid host materials: Double delayed fluorescent host/ dopant systems in solution-processed OLEDs. In: *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 2017. Vol. 136, p. 543–552. Prieiga per internetą: <https://ac.els-cdn.com/S0143720816306441/1-s2.0-S0143720816306441-main.pdf?_tid=8b5817c0-ca09-11e7-bac2-00000aacb360&acdnat=1510752981_eecefc13c58c848b44dc87dbe3519709>.
 14. ZHANG, T. et al. Efficient Triplet Application in Exciplex Delayed-Fluorescence OLEDs Using a Reverse Intersystem Crossing Mechanism Based on a $\Delta E S-T$ of around Zero. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. 2014. Vol. 6, no. 15, p. 11907–11914. Prieiga per internetą: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am501164s>>.
 15. DOBARRO, A. et al. Synthesis of symmetric and asymmetric carbazolyl monomers and their siloxane polymers. Effect of the 2,3,6,7,9-substitution in the carbazole unit on its mesomorphic behaviour. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* [interaktyvus]. 1997. Vol. 198, no. 8, p. 2563–2581. Prieiga per internetą: <<http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1997.021980816>>.
 16. LI, Y. et al. Synthesis and Properties of Random and Alternating Fluorene/Carbazole Copolymers for Use in Blue Light-Emitting Devices. In: *Chem. Mater.* [interaktyvus]. 2004. Vol. 16, no. 11, p.

- 2165–2173. Prieiga per internetą: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm030069g>>.
17. GRUZDEV, M.S. et al. Synthesis and Photochemical Properties of 3,6-Di-tert-butyl-9H-carbazole Derivatives. In: ISSN Russian Journal of General Chemistry [interaktyvus]. 2015. Vol. 85, no. 6, p. 1070–3632. Prieiga per internetą: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1134%2FS1070363215060122.pdf>>.
18. ZHANG, Q. et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. In: Nature Photonics [interaktyvus]. 2014. Vol. 8, no. 4, p. 326–332. Prieiga per internetą: <<http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/nphoton.2014.12>>.
19. GOUSHI, K. et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. In: Nature Photonics [interaktyvus]. 2012. Vol. 6, no. 4, p. 253–258. Prieiga per internetą: <<http://www.nature.com/articles/nphoton.2012.31>>.

PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Moksliniai straipsniai:

1. **G. Grybauskaitė-Kaminskienė**, K. Ivaniuk, G. Bagdžiūnas, P. Turyk, P. Stakhira, G. Baryshnikov, D. Volyniuk, V. Cherpak, B. Minaev, Z. Hotra, H. Ågren, J.V. Gražulevičius. Contribution of TADF and exciplex emission for efficient “warm-white” OLEDs // Royal Society of Chemistry. 2018, vol. 6, p. 1543-1550.
2. **G. Grybauskaitė-Kaminskienė**, D. Volyniuk, V. Mimaitė, O. Bezvikonny, A. Bučinskas, G. Bagdžiūnas, J.V. Gražulevičius. Aggregation enhanced emission and thermally activated delayed fluorescence of derivatives of 9-phenyl-9H-carbazole: effects of methoxy and tert-butyl substituents // JMC C. 2018, p. 1-14, DOI: [10.1002/chem.201800822](https://doi.org/10.1002/chem.201800822).
3. G. Bagdžiūnas, **G. Grybauskaitė-Kaminskienė**, N. Kostiv, K. Ivaniuk, D. Volyniuk, A. Lazauskas. Green and red phosphorescent organic lightemitting diodes with ambipolar hosts based on phenothiazine and carbazole moieties: photoelectrical properties, morphology and efficiency // RSC Advances. 2016, vol. 6, p. 61544-61554.

PRANEŠIMŲ TARPTAUTINĖSE KONFERENCIJOSE SĄRAŠAS

1. **G. Grybauskaitė-Kaminskienė**, G. Bagdžiūnas, N. Kostiv, D. Volyniuk, J.V. Gražulevičius. Synthesis of derivatives based on phenothiazine and carbazole moieties for optoelectronics // Advanced materials and technologies : book of abstracts of the 17-th international conference-school, 2015 m. rugpjūčio 27-31 d., Palanga, Lietuva. **Stendinis pranešimas.**
 2. **G. Grybauskaitė-Kaminskienė**, G. Bagdžiūnas, N. Kostiv, D. Volyniuk, J.V. Gražulevičius. Donor-acceptor derivatives of phenothiazine and carbazole as semiconductors for oleds // Baltic polymer symposium 2015, 2015 m. rugsėjo 16-18 d., Sigulda, Latvija. **Stendinis pranešimas.**
 3. **G. Grybauskaitė-Kaminskienė**, G. Bagdžiūnas, K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, D. Volyniuk, J.V. Gražulevičius. New efficient 3,3'-bicarbazole derivatives for light emitting devices: photophysical, photoelectrical and electroluminescent properties // Baltic polymer symposium 2016, 2016 m. rugsėjo 21-24 d., Klaipėda, Lietuva. **Stendinis pranešimas.**
 4. **G. Grybauskaitė-Kaminskienė**, G. Bagdžiūnas, K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, D. Volyniuk, J.V. Gražulevičius. Efficient 3,3'-bicarbazole derivative based OLED with interfacial exciplex emission // ElecMol2016 : 8th international conference on molecular electronics, 2016 m. rugpjūčio 22-26 d., Paryžius, Prancūzija. **Stendinis pranešimas.**
 5. **G. Grybauskaitė-Kaminskienė**, A. Bučinskas, J.V. Gražulevičius. Silicon-based electroactive compounds containing different donor moieties as potential hosts for organic light emitting diodes // Promising materials and processes in applied electrochemistry, 2017 m. gegužės 18-18d. Kijevas, Ukraina. **Stendinis pranešimas.**
 6. **G. Grybauskaitė-Kaminskienė**, O. Bezikonnyi, D. Volyniuk, A., Bučinskas, J.V. Gražulevičius. Trifluoromethyl)benzotrile substituted carbazoles for blue organic light emitting diode based on thermally activated delayed fluorescence // 14th International Conference on Electrical and Related Properties of Organic Solids, 2017 m. liepos 9-13 d., Sent Endriusas, Škotija. **Stendinis pranešimas.**
- G. Grybauskaitė-Kaminskienė**, O. Bezikonnyi, D., Volyniuk, A., Bučinskas, J.V., Gražulevičius. Novel bipolar molecules for efficient blue TADF organic light-emitting diodes // XXIIInd International Krutyn Summer School 2017, 2017 m. gegužės 21-27 d., Krutyn, Lenkija. **Stendinis pranešimas.**

INFORMACIJA APIE AUTORE

Vardas, pavardė Gintarė Grybauskaitė-Kaminskienė
Gimimo data 1988 04 02
El. paštas grybauskaite.gintare@gmail.com

Išsilavinimas:

2014–2018 Medžiagų inžinerijos doktorantūros studijos, Kauno technologijos universitetas

2012–2014 Taikomosios chemijos magistro diplomas, Kauno technologijos universitetas

2007–2011 Chemijos bakalauro diplomas, Vilniaus universitetas

Darbo patirtis:

2013 10–2014 10 Vyr. laborantė, Vytauto Didžiojo universitetas

2010 09-2011 06 Laborantė, Nacionalinis maisto ir veterinarijos rizikos vertinimo institutas

PADĖKA

Prof. habil. dr. Juozui Vidui Gražulevičiui (Kauno technologijos universitetas) už konsultacijas, paramą ir vertingus patarimus mano disertacijos tiriamojo darbo metu.

Visiems kolegoms dėkoju už pagalbą ir motyvuojančią darbo aplinką.
Širdingai dėkoju savo mylimam vyrui ir šeimai už begalinę paramą.

RÉSUMÉ

Organic light-emitting diodes (OLEDs) have been extensively designed and produced in the recent years. The instant popularity of OLEDs in the display and lighting markets was caused by extensive benefits that they offer, such as design flexibility, light weight, thinness, quick response time, and high device performance. Furthermore, OLED fabrication on plastic films has been implemented in many consumption areas because of the design flexibility and possibility to be applied in different forms [1]. However, OLEDs are hampered by some weaknesses, such as rather low efficiencies and short lifetimes. These issues need to be considered, and adaptation of OLEDs can be extended even further.

Consequently, it is relevant to develop emitting materials satisfying the requirements of high efficiency and stability at the same time. Recently, it was reported that thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters can be used for the fabrication of high-efficiency OLEDs. Such devices are fabricated by utilizing pure organic materials which can acquire both singlet and triplet excitons for radiative transition [2]. Therefore, TADF emitters are appropriate as high-efficiency emitters for OLEDs and are replacing fluorescent and phosphorescent emitters.

The aim of this work is design, synthesis, evaluation of the properties and estimation of applicability in OLEDs of new carbazole derivatives. The objectives proposed for the achievement of the above stated aim are as follows:

- Synthesis, characterization and analysis of the properties and applicability in PhOLEDs of new bipolar host materials based on carbazole and phenothiazine moieties;
- Synthesis of a new series of functionalized 3,3'-bicarbazole derivatives, containing triphenylsilane, fluorocyanobenzene and 1-hydrosulfonyl-4-methylbenzene moieties on the 9,9'-positions; investigation of their thermal, electrochemical, photophysical, photoelectrical and charge transporting properties, and applicability in OLEDs;
- Synthesis and investigation of the properties of trifluoromethyl-substituted benzonitrile and carbazole derivatives having different substituents on the C-2,C-7-, C-3,C-6 positions of carbazole moiety, and estimation of their applicability in TADF OLEDs.

Novelty of the work:

New low-molar mass compounds based on the phenothiazine as donor and the carbazole as acceptor moieties were synthesized and investigated. The compounds exhibited appropriate ionization potentials of 5.10 eV and 5.25 eV and good ambipolar charge transporting properties. They were used as hosts for green and red PhOLEDs and maximum power and external quantum efficiencies up to 47.5/40.6 lm/W and 20.0/10.5% for green and red PhOLEDs, respectively, were observed.

New 3,3'-bicarbazole derivatives containing triphenylsilane, fluorocyanobenzene and 1-hydrosulfonyl-4-methylbenzene moieties on the 9,9'-positions were synthesized and studied as emitters exhibiting TADF and exciplex-forming properties. The device obtained by using one synthesized compound is characterized by the warm-white emission and by outstanding lighting characteristics: brightness of 40900 cd/m² (at 15 V), current efficiency of 53.8 cd/A and power efficiency of 19.3 lm/W as well as external quantum efficiency of 18.8%.

New carbazole and benzonitrile derivatives exhibiting both TADF and aggregation induced emission enhancement were designed, synthesized and

characterized. Effects of methoxy- and *tert*-butyl-substituents attached to carbazole moiety on the photophysical properties were studied. It was established, that the attachment of these substituents allows to increase the efficiency of DF. The compounds were used to fabricate efficient non-doped OLEDs with maximum external quantum efficiency and brightness values of 7.2% and 15000 cd/m², respectively.

Conclusions

1. Two low molar mass compounds based on phenothiazine as the donor and carbazole as the acceptor moieties were synthesized, and their properties were studied. The compounds exhibited high thermal stability with 5% weight loss temperatures exceeding 327 °C. Moderately high ionization potential values (5.10–5.25 eV) of the amorphous layers of the synthesized compounds were deduced. Carbazole derivatives containing 10*H*-phenothiazine fragments showed ambipolar charge transport in air with the hole mobilities reaching 10⁻⁵ cm²/(V s) and 10⁻⁴ cm²/(V s) at high electric fields. Due to the effective charge transporting properties, 10,10'-(9-ethyl-9*H*-carbazole-3,6-diyl)bis(10*H*-phenothiazine) and 10-(9-ethyl-9*H*-carbazol-3-yl)-10*H*-phenothiazine compounds were employed as host materials in the phosphorescent organic light emitting devices which exhibited the maximum power and external quantum efficiencies up to 47.5/40.6 lm W⁻¹ and 20.0/10.5% of green and red PhOLEDs, respectively.
2. Two new 3,3'-bicarbazole derivatives containing triphenylsilane and 1-hydrosulfonyl-4-methylbenzene moieties at 9,9'-positions of the bicarbazole moiety were synthesized, and their properties were studied. The bicarbazolyl group proved to be a stronger donor than a single carbazole fragment by providing a lower ionization potential and superior thermal and electrochemical stability. The derivatives exhibited ability to form molecular glasses with glass transition temperatures that are in the range of 126–149 °C, and they demonstrated high thermal stability with 5% weight loss temperatures exceeding 372 °C. Compound 9,9'-bis(triphenylsilyl)-9*H*,9'*H*-3,3'-bicarbazole displayed ambipolar charge transport behavior with balanced hole and electron mobility with the best results determined for 3,3'-bicarbazole derivative which was modified with triphenylsilane (1.4 × 10⁻⁴ cm²V⁻¹s⁻¹ for holes and 5.4 × 10⁻⁴ cm²V⁻¹s⁻¹ for electrons at an electric field of 5.3 × 10⁵ Vcm⁻¹). The synthesized compounds were found to be efficient red or green-emitting fluorophores. They were used for the preparation of emissive layers of the effective organic light emitting diodes with the brightness value exceeding 16200 cd/m² (at 4 V), and external quantum efficiency reaching 7.7%.
3. A bicarbazole derivative containing a trifluoromethyl benzonitrile moiety was synthesized, characterized and investigated as TADF emitters. The bicarbazole group proved to be a stronger donor than the single carbazole fragment by providing a lower ionization potential and superior thermal and

electrochemical stability. The studied derivative showed strong intramolecular charge transfer and small singlet-triplet energy splitting of 0.011 eV, which was favorable for efficient TADF emission. The compound exhibited bipolar charge-transporting properties with the highest charge mobilities characteristic of 4,4'-(9*H*,9'*H*-[3,3'-bicarbazole]-9,9'-diyl)bis(3-(trifluoromethyl)benzotrile) ($8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ for holes and $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ for electrons at the electric field of *ca.* $5.6 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$). The compound was able to form exciplex-type excited states at the interface with star-shaped electron donor m-MTDATA. By combining the TADF emission of the compound with the exciplex emission from the interface, a number of highly efficient 'warm-white' OLEDs were fabricated, whose electroluminescence was close to candle emission. The best device demonstrated very high brightness of 40900 cd/m² (at 15 V), current efficiency of 53.8 cd/A and power efficiency of 19.3 lm/W, while the external quantum efficiency reached 18.8%.

4. A series of new 9-phenyl-9*H*-carbazole-based derivatives containing various donating units were synthesized, and their properties were studied. The ionization potential values of the amorphous layers of the synthesized compounds depend on the nature of the donor. Only two compounds exhibited balanced bipolar charge transport with charge mobilities exceeding $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ at electric fields higher than *ca.* $3 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$, and PLQY higher than 50% in solid state layers. The attachment of methoxy and *tert*-butyl-substituents allowed to increase the efficiency of delayed fluorescence. The green non-doped OLED exploiting the effect of thermally activated delayed fluorescence exhibited maximum brightness of 15000 cd/m² and maximum external quantum efficiency of 7.2%.

UDK 547.759 + 621.383.52](043.3) SL344.

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