



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Elektroaktyvių medžiagų organiniams šviestukams sintezė ir charakterizavimas

Baigiamasis magistro projektas

Raminta Beresnevičiūtė

Projekto autorė

Prof. Dr. Saulius Grigalevičius

Vadovas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Elektroaktyvių medžiagų organiniams šviestukams sintezė ir charakterizavimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (621EX020)

Raminta Beresnevičiūtė

Projekto autorė

Prof. Dr. Saulius Grigalevičius

Vadovas

M. d. Dr. Gintarė Kručaitė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Raminta Beresnevičiūtė

Elektroaktyvių medžiagų organiniams šviestukams sintezė ir charakterizavimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Raminta Beresnevičiūtė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
Vedėja doc. dr. J. Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03,
2021 m. balandžio mėn. 15 d.

2021 m. balandžio mėn. 14 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Elektroaktyvių medžiagų organiniams šviestukams sintezė ir charakterizavimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Tikslas: Susintetinti naujas elektroaktyvias medžiagas su fluoreno ar 1,8-naftalimido fragmentais, ištirti termines ir optoelektrines savybes, kurios parodo medžiagų panaudojimo galimybę organiniams šviestukams.

Uždaviniai: Susintetinti ir charakterizuoti naujos struktūros medžiagas, turinčias fluoreno fragmentus, ištirti jų termines ir optoelektrines savybes. Darinius išbandyti organiniuose šviestukuose kaip skyles pernešančias medžiagas. Susintetinti ir charakterizuoti naujas termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos efektu pasižyminčias medžiagas, turinčias 1,8-naftalimido fragmentus, ištirti termines ir optoelektrines savybes. Junginius išbandyti kaip emiterius organiniuose šviestukuose. Sudaryti 1,8-naftalimido fragmentą turinčių junginių gamybos technologinę schemą.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Prof. Dr. Saulius Grigalevičius

2021-02-01

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Raminta Beresnevičiūtė
(studento vardas, pavardė)

2021-02-01
(parašas, data)

Beresnevičiūtė, Raminta. Elektroaktyvių medžiagų organiniams šviestukams sintezė ir charakterizavimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Saulius Grigalevičius; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: organinis šviestukas, termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija, emiteris, skyles pernešanti medžiaga.

Kaunas, 2021. 63 p.

Santrauka

Viena populiariausių organinių puslaidininkų panaudojimo sričių yra organiniai šviestukai. Populiariausi yra fosforescuojantys organiniai šviesos diodai, kuriuose teorinis vidinis kvantinis efektyvumas gali siekti iki 100 %, tačiau kol kas technologijos tokio skaičiaus dar nepasiekė. Norint pagerinti efektyvumą, reikia sintetinti naujas, efektyvias medžiagas ir jas panaudoti organinių šviestukų gamyboje. Šio darbo metu buvo susintetinti ir charakterizuoti nauji diarildariniai turintys fluoreno fragmentą, kurie organiniuose šviestukuose buvo panaudoti kaip skyles pernešančios medžiagos. Junginių cheminės struktūros patvirtintos masių spektroskopijos ir branduolių magnetinio rezonanso metodais. Termogravimetrinės analizės metu nustatyta destrukcijos temperatūra siekė 276–361 °C. Atlikus diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos eksperimentą, stiklėjimo temperatūros siekė 31–74 °C. Gautos vertės rodo, kad stiklėjimo temperatūros vertės yra žemos, tačiau amorfinių sluoksnių kokybė yra tinkama optiniams eksperimentams. Geriausiomis charakteristikomis pasižymėjęs prietaisas pasiekė 2,8 cd/A maksimalų srovės efektyvumą, 7760 cd/m² skaistį, o prietaiso įsijungimo įtampa buvo 4,6 V.

Pastaruju metu didelio susidomėjimo susilaukia ir trečios kartos organiniai šviesos diodai, kurie pasižymi termiškai aktyvinta uždelstą fluorescencija (TADF). Šiuose prietaisuose sunkieji metalų kompleksai yra pakeičiami organiniais junginiais. Darbo metu buvo susintetinti ir charakterizuoti naujos kartos elektroaktyvūs junginiai turintys 1,8-naftalimido fragmentą, kurie buvo panaudoti organinių šviesos diodų emisiniuose sluoksniuose kaip emiteriai. Darinių cheminės struktūros buvo patvirtintos masių spektroskopijos ir branduolių magnetinio rezonanso metodais. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatytos stiklėjimo temperatūros siekė 133–160 °C, o tai rodo, kad junginiai yra tinkami organiniuose šviestukuose. Iš visų pagamintų prietaisų geriausiai pasirodė prototipas, kurio emisiniame sluoksnyje buvo komercinė matrica di(N-karbazolil)bifenilas (CBP) ir joje disperguoti 7,5 % N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-{3-[4-(karbazol-9-il)fenil]karbazol-9-il}-1,8-naftalimido. Prietaisas pademonstravo maksimalų 2377 cd/m² skaistį, pasiekė 10 cd/A srovės, 9 lm/W energinį ir 2,39 % maksimalų išorinį kvantinį efektyvumą.

Darbo metu buvo sudaryta rekomendacinė 1,8-naftalimido fragmentą turinčių junginių sintezės technologinė schema, įvertinti naudojamų medžiagų keliami pavojai.

Beresnevičiūtė, Raminta. Synthesis and Characterization of Electroactive Materials for Organic LEDs. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Saulius Grigalevičius; Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: Organic light emitting diode, thermally activated delayed fluorescence, emitter, hole transport layer.

Kaunas, 2021. 63 p.

Summary

One of the most popular fields of application for organic semiconductors is organic LEDs. The most popular are phosphorescent organic light-emitting diodes, where the theoretical internal quantum efficiency can reach up to 100 %, but so far, the technology has not reached this number. In order to improve efficiency, new, efficient materials have to be synthesized and used in the production of organic LEDs. In this study, new diaryl derivatives containing a fluorene moiety were synthesized and characterized, these diaryl derivatives were used as hole transport materials in organic LEDs. The chemical structures of the compounds were approved by applying mass spectroscopy and nuclear magnetic resonance methods. The destruction temperature determined by thermogravimetric analysis ranged from 276 to 361 °C. After carrying out a differential scanning calorimetry experiment, the glass transition temperatures ranged from 31 to 74 °C. The obtained results indicate that the glass transition temperature values are low, but the quality of the amorphous layers is suitable for optical experiments. The device that has the best characteristics achieved a maximum current efficiency of 2.8 cd/A, a luminance of 7760 cd/m², and the switching voltage of the device was 4.6 V.

Recently, there has been a lot of interest in third-generation organic light-emitting diodes, which are characterized by thermally activated delayed fluorescence (TADF). In these devices, heavy metal complexes are replaced by organic compounds. During this work, a new generation of electroactive compounds containing a 1,8-naphthalimide moiety was synthesized and characterized, and these compounds were used in the emission layers of organic light-emitting diodes as emitters. The chemical structures of the derivatives were approved by applying mass spectroscopy and nuclear magnetic resonance methods. The glass transition temperatures determined by differential scanning calorimetry ranged from 133 to 160 °C, indicating that the compounds are suitable for organic LEDs. Of all the created devices, the best prototype was the one with a commercial host of di (N-carbazolyl) biphenyl (CBP) in the emissive layer and 7.5% of N-(9-ethylcarbazol-3-yl)-4-{3-[4-(carbazol-9-yl)phenyl]carbazol-9-yl}-1,8-naphthalimide. The device has demonstrated a maximum luminance of 2377 cd/m², achieved 10 cd/A current efficiency, 9 lm/W power efficiency and 2.39 % maximum external quantum efficiency.

During the work, a recommended technological scheme for the synthesis of compounds containing a 1,8-naphthalimide moiety was created and the hazards of the materials used were assessed.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. OLED prietaisai, sandara ir panaudojimas	14
1.2. Medžiagos skirtos skylių pernašos sluoksniams	16
1.3. TADF OLED prietaisuose naudojamos medžiagos: matricos TADF emiteriams, TADF emiteriai	20
2. Eksperimentinė dalis	26
2.1. Naudota aparatūra.....	26
2.2. Naudotos medžiagos.....	26
2.3. Eksperimentų aprašymas	27
2.4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	35
2.4.1. 2,7-Diaril-9,9-dietilfluorenų junginių sintezė ir charakterizavimas	35
2.4.2. Emiterių, turinčių 1,8-naftalimido fragmentą, sintezė ir charakterizavimas	40
3. Rekomendacijos.....	50
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	53
Išvados	58
Literatūros sąrašas	60

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Apibendrintos junginių 2-4 fotofizikinės savybės.....	39
2 lentelė. Junginių 10-13 terminės savybės.....	42
3 lentelė. Organinių šviestukų su emiteriu 10 charakteristikos	43
4 lentelė. Organinių šviestukų su emiteriu 11 charakteristikos	45
5 lentelė. Organinių šviestukų su emiteriu 12 charakteristikos	46
6 lentelė. Organinių šviestukų su emiteriu 13 charakteristikos	48
7 lentelė. Sintezėje naudojamų medžiagų santykiniai kiekiai.....	51
8 lentelė. Eksperimento metu naudotų medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės bei žymėjimas	54

Paveikslų sąrašas

1 pav. Principinė organinio šviesos diodo schema [18].....	15
2 pav. Dažnai naudojamų ETL medžiagų cheminės struktūros [22]–[24].....	15
3 pav. Plačiai komercijoje naudojamų HTL medžiagų cheminės struktūros [26].....	16
4 pav. L7 – L10 junginių cheminės struktūros [28].....	17
5 pav. L11 – L16 junginių cheminės struktūros [29].....	18
6 pav. Junginių L17–L19 cheminės struktūros [30].....	19
7 pav. Medžiagų L20 – L22 cheminės struktūros [31].....	19
8 pav. Junginio L24 cheminė struktūra [27].....	20
9 pav. Kelios plačiai naudojamos komercinės matricų medžiagos [33].....	21
10 pav. Junginių L29 – L30 cheminės struktūros [36].....	22
11 pav. Junginių L31 – L35 cheminės struktūros [37].....	22
12 pav. Junginių L36 – L39 cheminės struktūros [38].....	23
13 pav. Junginių L40 – L41 cheminės struktūros [39].....	23
14 pav. Junginių L42 – L43 cheminės struktūros [40].....	24
15 pav. Junginių L44 – L46 cheminės struktūros [41].....	24
16 pav. Junginių L47 – L48 cheminės struktūros [42].....	25
17 pav. 2,7-Diaril-9,9-dietilfluorenų sintezės schema.....	36
18 pav. Junginio 2 DSK termogramos. Kaitinimo greitis 10 °C/min.....	37
19 pav. Junginio 4 DSK termogramos. Kaitinimo greitis 10 °C/min.....	37
20 pav. Junginių 2-4 chloroforme ir grynuose sluoksniuose absorbcijos spektrai.....	38
21 pav. Junginių 2-4 fluorescencijos chloroforme ir grynuose sluoksniuose kinetika.....	39
22 pav. OLED prietaisų: ITO/2,3 arba 4/Alq ₃ /LiF/Al charakteristikos.....	40
23 pav. Emiterių, turinčių 1,8-naftalimido fragmentus, sintezės schema.....	41
24 pav. Junginių 10–13 DSK rezultatai, gauti antrojo kaitinimo metu.....	42
25 pav. OLED prietaisų, kuriuose emisiniame sluoksnyje naudojami junginių 10–13 emiteriai su komercine matrica (a) arba 100 % emiteris (b), sandaros.....	43
26 pav. Organinių šviestukų, turinčių skirtingą emiterio 10 koncentraciją, elektroluminescencijos spektrai.....	44
27 pav. Organinių šviestukų su emiteriu 10 charakteristikos.....	44
28 pav. Organinių šviestukų, turinčių skirtingą emiterio 11 koncentraciją, elektroluminescencijos spektrai.....	45
29 pav. Organinių šviestukų su emiteriu 11 charakteristikos.....	46
30 pav. Organinių šviestukų, turinčių skirtingą emiterio 12 koncentraciją, elektroluminescencijos spektrai.....	47
31 pav. Organinių šviestukų su emiteriu 12 charakteristikos.....	47
32 pav. Organinių šviestukų, turinčių skirtingą emiterio 13 koncentraciją, elektroluminescencijos spektrai.....	48
33 pav. Organinių šviestukų su emiteriu 13 charakteristikos.....	49
34 pav. Elektroaktyvių medžiagų, turinčių 1,8-naftalimido fragmentą, sintezės technologinė schema. A – adsorberis, E – ekstrahatorius, D – džiovykla, F – filtras, R – reaktorius, T _n – talpyklos.....	52

Santrumpų ir terminų sąrašas

- ΔE_{ST} – singletinių ir tripletinių sužadintųjų būsenų skirtumas;
- 4CzIPN – 2,4,6-tetra(9H-karbazolil)izoftalonitrilas;
- Alq₃ – 8-hidroksichinolino aliuminis;
- Ar – aromatinis fragmentas;
- BCP – batokuprinas;
- BMR – branduolių magnetinis rezonansas;
- BPfen – batofenantrolinas;
- CBP – 4,4-di(N-karbazolil)-1,1-bifenilas;
- CDCl₃ – deuteriuotas chloroformas;
- CE – srovės efektyvumas;
- d – dubletas;
- DMF – N,N-dimetilformamidas;
- DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;
- EBL – elektronus blokuojantis sluoksnis;
- EQE – išorinis kvantinis efektyvumas;
- ET – tripletinės būsenos energija;
- ETL – elektronus pernešantis sluoksnis;
- FIrpic – di[2-(4,6-difluorfenil)piridinato-C²,N](pikolinato)iridis(III);
- FTO – fluoru legiruotas alavo oksidas;
- HBL – skyles blokuojantis sluoksnis;
- HTL – skyles pernešantis sluoksnis;
- ITO – indžio-alavo oksidas;
- IZO - indžiu legiruotas cinko oksidas;
- LiF – ličio fluoridas;
- m – multipletas;
- MS – masių spektrometrija;
- NPB – 1,4-bis(1-naftilfenilamino)bifenilas.

OLED – organinis šviesos diodas;
PdCl₂(PPH₃)₂ – bis(trifenilfosfin)paladžio dichloridas;
PE – energinis efektyvumas;
PHOLED – fosforescuojantis organinis šviesos diodas;
RISC – atgalinė interkombinacinė konversija;
s – singletas;
t – tripletas;
TAPC – di-(4-N,N-ditolilamino)fenil)cikloheksanas;
TD – destrukcijos temperatūra;
TGA – termogravimetrinė analizė;
THF – tetrahidrofuranas;
T_{kr} – kristalizacijos temperatūra;
T_{lyd} – lydymosi temperatūra;
TPBi – 1,3,5-tri(1-fenil-1H-benzimidazol-2-il)benzenas;
TPD – N,N-difenil-N,N-(bis(3-metilfenil)-1,1-bifenil-4,4-diaminas);
T_s – stiklėjimo temperatūra.

Įvadas

Neorganiniai šviesos diodai pasaulyje tapo žinomi šeštojo dešimtmečio pradžioje [1]. Šie diodai yra labai efektyvūs ir ilgaamžiai, tačiau pritaikymą riboja brangi gamyba. Pažymėtina tai, kad naudojant šiuos neorganinius puslaidininkius, sunku išgauti norimą šviesos spalvą [2]. Neilgai trukus mokslininkai pradėjo ieškoti alternatyvų ir 1987 m. buvo pagaminti pirmi našūs organiniai šviesos diodai (toliau – OLED) [3]. Šiomis dienomis, organiniai puslaidininkiai, vis plačiau taikomi tokiose srityse, kuriose ilgą laiką vyravo neorganinės medžiagos. Organiniai šviestukai tapo populiarūs ir didelio dėmesio susilaukia iš įvairių pasaulio mokslininkų bei įmonių dėl tokių privalumų: lankstumas, sąlyginai maža kaina, nedidelis svoris, platus pritaikymas, spalvos grynumas, tauriųjų metalų nenaudojimas ir kt [4] [5]. Šie pranašumai padeda OLED prietaisams įsitvirtinti rinkoje ir jie jau dominuoja lanksčiųjų bei liečiamųjų ekranų gamyboje, pavyzdžiui, išmaniųjų telefonų, planšetinių kompiuterių ir mažos įstrižainės televizorių ekranų gamyboje [6].

Šioje srityje yra ir trūkumų, dėl kurių OLED prietaisai nėra taip plačiai naudojami kaip norėtųsi. Norint, kad organinių šviesos diodų technologija taptų kur kas plačiau naudojama, reikia išspręsti kylančias problemas, kurios susijusios su didelės įstrižainės vaizduoklių gamyba, neilgaamžiškumu, menku stabilumu, ypač mėlynai šviesai. Mėlyni spinduoliai pasižymi aukšta sužadintų būsenų energija. Dėl šios priežasties šių spinduolių eksploatavimas yra sudėtingesnis nei raudonų ar žalių spinduolių, kurių stabilumas jau yra pasiekęs komercinį lygį. OLED technologijoje siekiamybė yra didinti prietaisų efektyvumą, kartu siekiant išvengti tokių padarinių kaip sudėtingas gamybos procesas, brangi gamyba, per mažas galutinio produkto stabilumas [7].

Dabartiniai gaminami OLED prietaisai yra formuojami su fosforescencinėmis medžiagomis. Tai yra antros kartos organiniai šviesos diodai. Šie prietaisai yra labai efektyvūs, tačiau fosforescuojančios medžiagos savyje turi iridžio ar kitų retųjų metalų organinių kompleksų, kurie yra brangūs ir mažai stabilūs [8]. Be to, sunkiųjų metalų resursas žemėje yra labai ribotas, o utilizuojant emiterius gali būti teršiama aplinka. Įprastiniai OLED su fluorescenciniais spinduoliais, dar vadinami pirmos kartos organiniais šviesos diodais, gali panaudoti tik ketvirtį, t.y. iki 25 % sukuriamų eksitonų – singletinius šviesos generacijai, o fosforescenciniai šviestukai taip pat panaudoja ir tripletinius eksitonus [9]. Pastaruoju metu didelio susidomėjimo susilaukia ir trečios kartos OLED, kurie pasižymi termiškai aktyvinta uždelstą fluorescensija (toliau – TADF). Jie, kaip ir pirmos kartos prietaisai, gaminami be sunkiųjų metalų atomų, bet skirtumas tas, kad, naudojant TADF mechanizmą, vyksta interkombinacinė konversija, kurios metu tripletiniai eksitonai virsta singletiniais ir gali rekombinuoti skleisdami šviesą [10]. Be to, cheminis ir terminis sudedamųjų emiterio fragmentų stabilumas yra tinkamas ilgam TADF prietaisų tarnavimo laikui. Šis mechanizmas yra dar neseniai atrastas, todėl TADF pasižyminčių medžiagų paieška ir juos naudojančių šviesos diodų panaudojimas yra aktualūs šiuolaikinėje optoelektronikoje [2].

Magistro baigiamojo darbo tikslas – susintetinti naujas elektroaktyvias medžiagas su fluoreno ar 1,8-naftalimido fragmentais, ištirti termines ir optoelektrines savybes, kurios parodo medžiagų panaudojimo galimybę organiniams šviestukams.

Darbo tikslui pasiekti keliamos užduotys:

1. susintetinti ir charakterizuoti naujos struktūros medžiagas turinčias fluoreno fragmentus, ištirti jų termines ir optoelektrines savybes. Darinius, pasižyminčius tinkamomis savybėmis, išbandyti

organiniuose šviesos dioduose kaip skylės pernešančias medžiagas ir apibūdinti suformuotų prototipų charakteristikas.

2. susintetinti ir charakterizuoti naujas termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos efektu pasižyminčias medžiagas, turinčias 1,8-naftalimido fragmentus. Ištirti gautų junginių termines bei optoelektrines savybes. Tinkamomis savybėmis pasižyminčius junginius išbandyti kaip emiterius organinių šviesos diodų prototipuose ir apibūdinti jų charakteristikas.

3. sudaryti rekomenduojamą 1,8-naftalimido fragmentą turinčių elektroaktyvių medžiagų gamybos technologinę schemą.

1. Literatūros apžvalga

Šviestukai (OLED) – tai prietaisai, kuriais generuojama šviesa, emiterio sluoksnyje susiduriant iš anodo ir katodo tiekiamiems teigiamiems ir neigiamiems krūvininkams. Procesas vyksta ploname elektroluinescencinės medžiagos sluoksnyje. Vykstant sandūrai, elektronas pereina į žemesnį energetinį lygmenį ir išskiria energiją fotono pavidalu [11].

1.1. OLED prietaisai, sandara ir panaudojimas

1960 metais pirmieji mokslininkai, pastebėję ir paskelbę apie elektroluinescenciją organiniame kristale, buvo M. Pope su kolegomis [12]. Esant mažam išoriniam kvantiniam efektyvumui (EQE) ir naudojant dideles įtampas, jų technologija neišpopuliarėjo. Vėliau pastebėta, kad labiau tinka ploni, kelių dešimčių nanometrų sluoksniai tirti elektroluinescencijai. 1987 metais buvo sukurtas pirmas organinis dviejų sluoksnių šviestukas, kuris, palyginus su ankstesniais, veikė efektyviai. Šiame prietaise skyles pernešančiu sluoksniu naudojo aromatinį diaminą, o elektronus pernešančiu ir kartu spinduliuojančiu sluoksniu – 8-hidroksichinolino aliuminį (Alq_3). Be to, šviestuke kaip katodą naudojo magnį ir sidabrą, o skaidriam anodui buvo panaudotas indžio alavo oksidas (ITO), kuris ir šiomis dienomis naudojamas skylių injekcijai [3].

Fosforescuojančių organinių šviestukų (PHOLED) technologija, kai šviesos emisija gali vykti panaudojant tiek singletinius, tiek tripletinius eksitonus, pagerino fluorescuojančius emiterius naudojančios technologijos EQE ribas – čia efektyvumas gali siekti iki 30 %. Šios technologijos pradininkai S. R. Forrest'as ir Y.G. Ma stengėsi didinti prietaisų efektyvumą, kuris vertinamas dvejais pagrindiniais parametrais – veikimo įtampa ir išoriniu kvantiniu efektyvumu (EQE) [13] [14]. Mokslininkai iki šių dienų stengiasi didinti OLED prietaisų efektyvumą, taip didindami EQE ir mažindami veikimo įtampą. Šios dvi pagrindinės parametru vertės yra svarbios, vertinant kitus efektyvumo parametrus. Pavyzdžiui, šviestuko ilgaamžiškumas ar spalvos grynumas yra labai svarbūs rodikliai, norint, jog prietaisas išsivertintų pramoninėje rinkoje. Teorinis EQE yra 20–30 %, nenaudojant papildomų šviesos emisijos didinimo technologijų. Tačiau reikia paminėti, kad daugumos balta, žalia, raudona ar mėlyna šviesa sklaidžiančių fosforescuojančių organinių šviestukų EQE dažniausiai nesiekia 20 % [15].

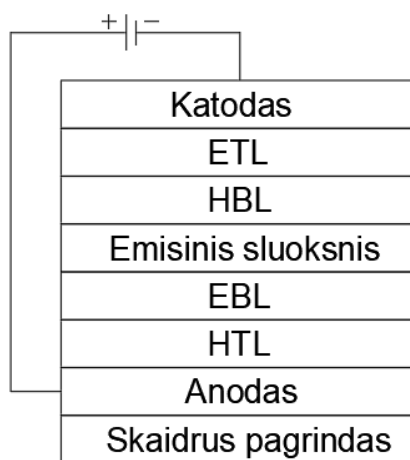
OLED prietaisai yra viena iš pagrindinių organinių puslaidininkių panaudojimo technologijų [16]. Šiuolaikiniai organiniai šviesos diodai yra iki 500 nm storio ir susideda iš kelių organinių sluoksnių, kurie formuojami horizontaliai vienas po kito. Sluoksniai būna patalpinti tarp dviejų elektrodų ant skaidraus pagrindo. Ši sandara privalo užtikrinti tinkamą krūvininkų injekciją ir suformuoti rekombinacijos sritį [17]. Principinė organinio šviesos diodo schema pavaizduota 1 paveiksle [18].

Formuojant OLED prietaisą siekiama, kad skaidrus pagrindas būtų optiškai skaidrus, taip pat atsparus aplinkos drėgmei ir cheminėms medžiagoms. Labai svarbu, kad pagrindas būtų lygaus paviršiaus dėl didesnės šviesos išstrūkos. Padėklas dažniausiai būna ruošiamas iš stiklo, tačiau gali būti pagamintas ir iš folijos arba polimerinės plėvelės [17].

Organiniame šviesos diode esančiam katodui gaminti naudojami metalai, dažniausiai aliuminis, rečiau magnio-sidabro lydinys. Metalas parenkamas priklausomai nuo to, kokio tipo bus gaminamas OLED ir turi būti su mažu išlaisvinimo darbu gerai elektronų injekcijai. Katodo pagrindinė funkcija – tiekti elektronus į tolesnius sluoksnius. Esant mažam išlaisvinimo darbui, elektronai tampa lengviau injektuojami į elektronų pernašos medžiagos LUMO sluoksnį. Kito laidininko, šiuo atveju anodo

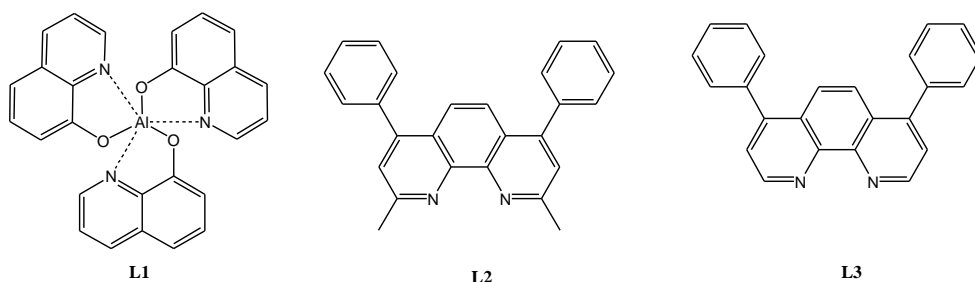
funkcija – šalinti elektronus, pratekėjusius pro visus sluoksnius. Tai reiškia, kad teigiami krūvininkai yra siunčiami į junginių HOMO lygmenis [17]. Anodas turi būti skaidrus, taip pat privalu, kad pasižymėtų terminiu ir cheminiu stabilumu bei dideliu laidumu kontaktui sudaryti. Anodo elektronų išlaisvinimo darbas turi būti didesnis nei katodo. Anodas dažniausiai būna pagamintas iš alavo-indžio oksido (ITO) [17]. Gaminant polimerinį šviesos diodą, anodas gali būti gaminamas iš organinių medžiagų, pavyzdžiui, legiruoto polianilino [19]. Be šių medžiagų, anodu kartais pasirenkamos ir tokios medžiagos kaip fluoru legiruotas alavo oksidas (FTO) [20], indžiu legiruotas cinko oksidas (IZO) [21] ir kiti.

Pagrindinė OLED sudedamoji dalis – emisinis sluoksnis. Šis sluoksnis antrosios generacijos prietaisuose paprastai formuojamas iš dviejų komponentų: emiterio ir energiją perduodančios matricos.



1 pav. Principinė organinio šviesos diodo schema [18]

Svarbūs krūvių pernašos sluoksniai – elektronus pernešantis sluoksnis (angl. *electron-transport layer*, toliau – ETL) ir skylės pernešantis sluoksnis (angl. *hole-transport layer*, toliau – HTL). HTL sluoksnis formuojamas ant anodo, o ETL prieš katodą. Populiarios komercinės ETL medžiagos yra 8-hidroksichinolino aliuminis **L1** (Alq_3) [22], batokuprinas **L2** (BCP) [23] bei batofenantrolinas **L3** (BPfen) [24], kurių struktūros pavaizduotos 2 paveiksle.



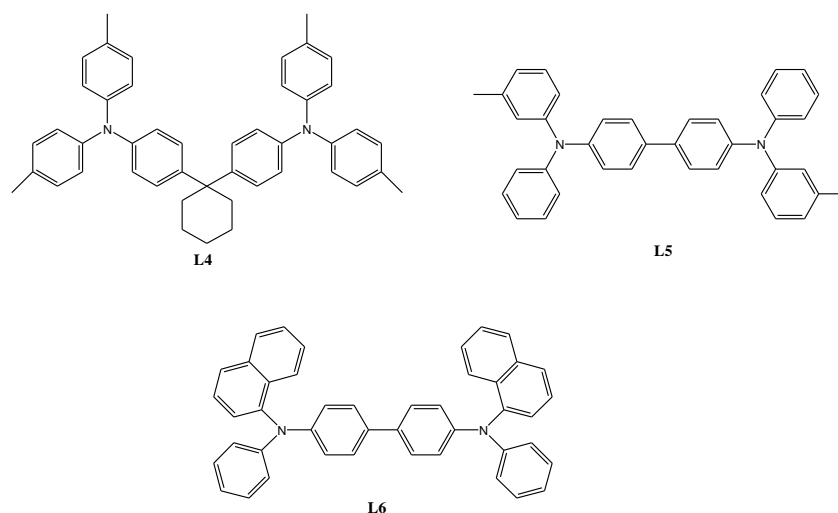
2 pav. Dažnai naudojamų ETL medžiagų cheminės struktūros [22]–[24]

Kiti sluoksniai: elektronus blokuojantis sluoksnis (angl. *electron-blocking layer*, toliau – EBL) ir skylės blokuojantis sluoksnis (angl. *hole-blocking layer*, toliau – HBL), formuojami tam kad elektronai ir skylės lokalizuotųsi rekombinacinėje srityje. Dėl šios priežasties privalo būti energetiniai barjerai, kurie leidžia krūvininkams judėti tik viena kryptimi. Esant dideliame EBL ir HBL sluoksnių

energinių lygmenų nesuderinamumui, šie sluoksniai stabdo krūvininkų judėjimą nepageidaujama kryptimi [25].

1.2. Medžiagos skirtos skylių pernašos sluoksniams

Skylių pernašos sluoksnis yra vienas iš pagrindinių prietaiso sluoksnių, sumažinantis energijos pernašos barjerą tarp anodo ir spinduliuojančio sluoksnio, taip palengvindamas skylių injekciją ir transportavimą prietaise. Keli, plačiausiai naudojami komerciniai junginiai, skirti skylių pernašai yra di-(4-N,N-ditolilamino)fenil)cikloheksanas **L4** (TAPC), N,N-difenil-N,N-(bis(3-metilfenil)-1,1-bifenil-4,4-diaminas **L5** (TPD) ir 1,4-bis(1-naftilfenilamino)bifenilas **L6** (NPB). Šios medžiagos pavaizduotos 3 paveiksle [26].



3 pav. Plačiai komercijoje naudojamų HTL medžiagų cheminės struktūros [26]

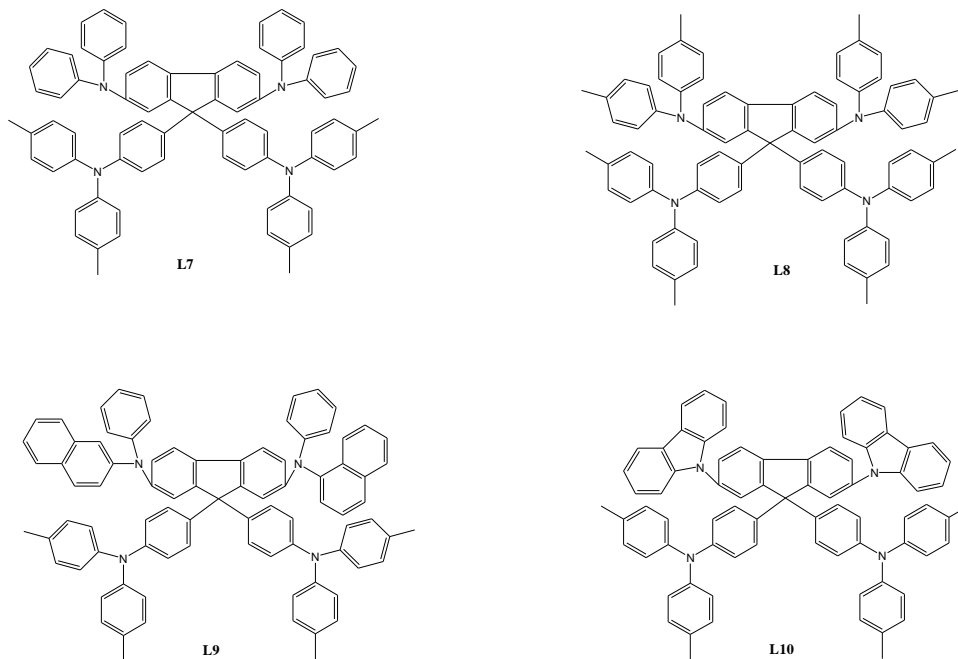
Sintetinant mažamolekulinius junginius, gamybiniai kaštai yra nedideli, nes šios medžiagos turi gana didelį kristališkumą, todėl nėra sunku kristalinti. Junginiai **L5** ir **L6** yra plačiai naudojami, nes gerai padidina prietaisų efektyvumą, tačiau jų molekulinės struktūros turi trūkumų, tokių kaip maža molekulinė masė, dėl kurios medžiagų stiklėjimo temperatūra yra žema, t.y. $T_s < 100$ °C. **L5** T_s vertė tik 65 °C, o **L6** T_s šiek tiek aukštesnė, t.y. 96 °C [26].

Pagrindiniai reikalavimai HTL medžiagoms: elektrocheminis stabilumas, gebėjimas suformuoti termiškai stabilų amorfinį sluoksnį, kuris gali pagerinti prietaiso veikimą [27]. HTL medžiagos dažniausiai turi mažų molekulių – karbazolo, trifenilamino ir fluoreno fragmentų. Svarbu pasirinkti tokias medžiagas, kurios būtų su stabilium branduoliu ir gerai išreikštomis π -konjuguotosiomis savybėmis, ir kad būtų galima būtų prijungti tam tikrus fragmentinius pakaitus, kurie galėtų atlikti donoro ar akceptorius vaidmenį bendroje struktūroje [26].

Fluoreno dariniai priklauso stabilių aromatinių policiklinių angliavandenilių klasei, kurie yra svarbūs dažiklių pramonėje. Bipoliniai fluoreno junginiai (turintys jungtį tarp donoro ir akceptorius pakaitų) taip pat yra naudingi gaminant molekulinės matricas. Mokslininkai fluoreno fragmentą renkasi dėl to, kad medžiagos pasižymi dideliu terminiu ir morfologiniu stabilumu, gaunami aukšti fluorescensiniai kvantiniai efektyvumai [26].

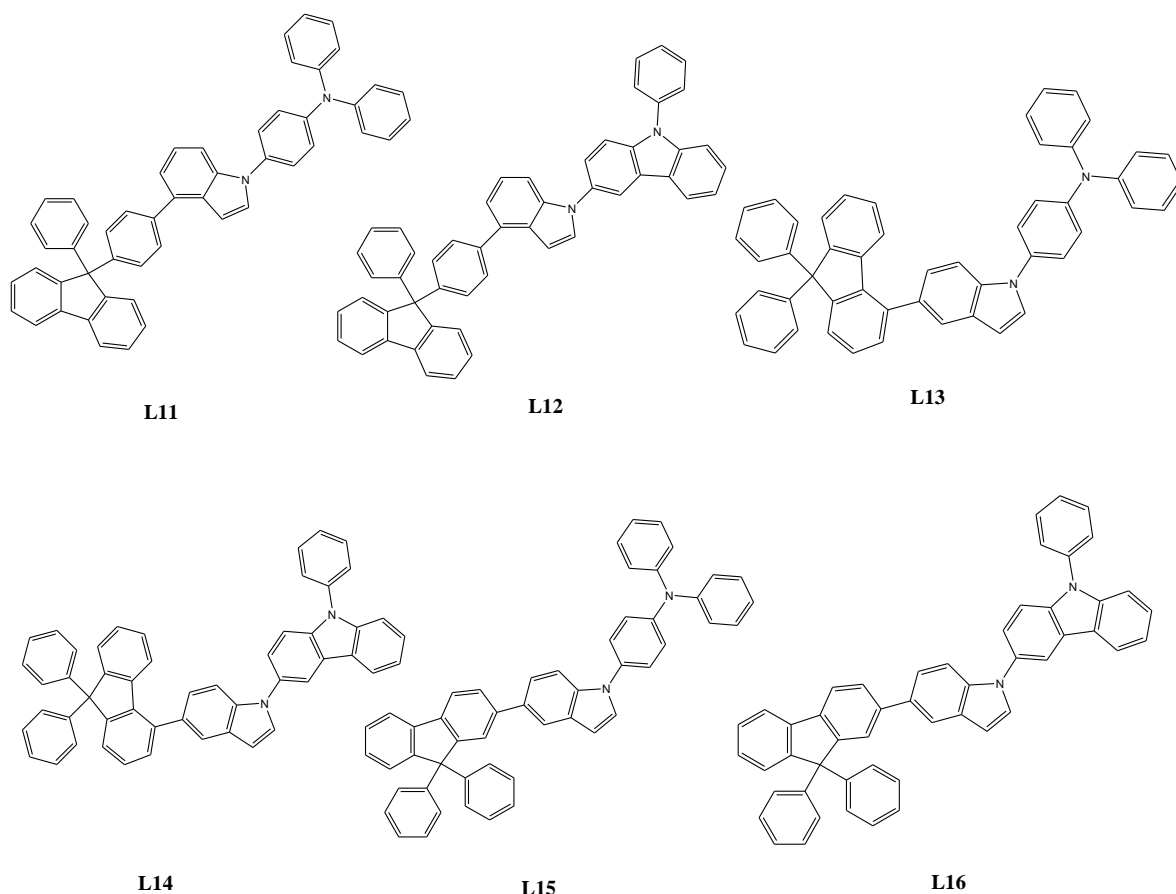
Ke-Feng Shao vadovaujama mokslinė grupė sukūrė aukštos stiklėjimo temperatūros HTL junginių seriją **L7–L10**, kuri buvo panaudota gaminant OLED prietaisus. Šios medžiagos buvo projektuojamos taip, kad C-9 padėtyje būtų triarilamino fragmentų, kurie pasižymi puikiu terminiu

stabilumu ir aukšta stiklėjimo temperatūra. Junginių struktūros pateiktos 4 paveiksle [28]. Nauji junginiai buvo lyginami su komercine medžiaga NPB. DSK metu buvo nustatyta, kad medžiagų stiklėjimo temperatūros yra didesnės nei NPB. T_s svyruoja 139–171 °C intervale, o komercinės NPB medžiagos T_s yra apie 100 °C. TGA matavimai parodė, kad iki 400 °C junginiai neskyla. Prietaiso su **L8** junginiu maksimalus skaitis buvo net 55 % didesnis negu įrenginio su NPB medžiaga. Srovės efektyvumo-srovės tankio charakteristikos parodė, kad prietaiso su **L7** junginiu srovės efektyvumas (CE) yra šiek tiek geresnis (didžiausias CE 1,17 cd/A) nei prietaiso su NPB (didžiausias CE 1,01 cd/A), o prietaiso su **L8** medžiaga maksimalus CE buvo 1,59 cd/A. Sprendžiant iš gautų rezultatų, nauji triarildiaminai yra geros medžiagos naudojimui HTL sluoksnyje. Iš jų medžiaga **L8** pasirodė turinti geriausias savybes, tinkančias OLED prietaisams [28].



4 pav. **L7 – L10** junginių cheminės struktūros [28]

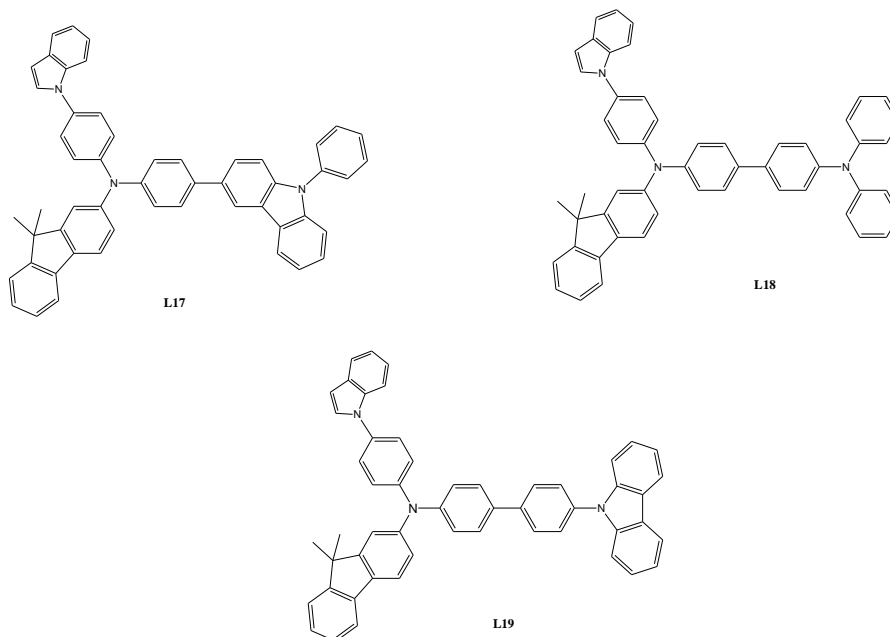
Ning Xiang‘as su moksline grupe sukūrė 6 junginių seriją **L11–L16**, derinant fluoreno ir indolo savybes. Junginių struktūros pateikiamos 5 paveiksle. Mokslininkai pasirinko sintetinti medžiagas su šiais dviem fragmentais dėl to, kad fluoreno grupė suteikia medžiagai terminę ir morfologinę stabilumą, o indolo grupė turi aukštą tripletinę energiją ir pasižymi geromis skylių pernešančiomis savybėmis. Kaip matyti iš cheminių struktūrų, pakaitais pasirinkti karbazolas ir trifenilaminas, kurie prijungti į indolo fragmentą. Karbazolas ir jo dariniai pasižymi standžia struktūra, aukšta tripletine energija, o trifenilaminas pasižymi maža jonizacijos energija ir dideliu krūvininkų mobilumu sluoksniuose. Tiriant termines savybes nustatyta, kad medžiagų **L11–L16** destrukcijos temperatūros (T_D) yra, atitinkamai, 409 °C, 454 °C, 421 °C, 440 °C, 425 °C ir 456 °C. Atlikus DSK išmatuotos **L11–L14** ir **L16** T_s , kurių vertės siekia, atitinkamai, 133 °C, 153 °C, 141 °C, 158 °C ir 151 °C. Tiriant medžiagą **L15**, termogramoje nebuvo pastebėta stiklėjimo temperatūra. Gauti rezultatai parodė, kad medžiagos yra tinkamos prietaisams ir, gaminant OLED prietaisus, pridėtų jiems efektyvumo. Nustatyta, kad geriausia HTL medžiaga šioje serijoje yra **L13**, kadangi gauta prietaiso CE vertė yra 3,74 cd/A, esant taip pat mažiausiai 4 V įjungimo įtampai [29].



5 pav. L11 – L16 junginių cheminės struktūros [29]

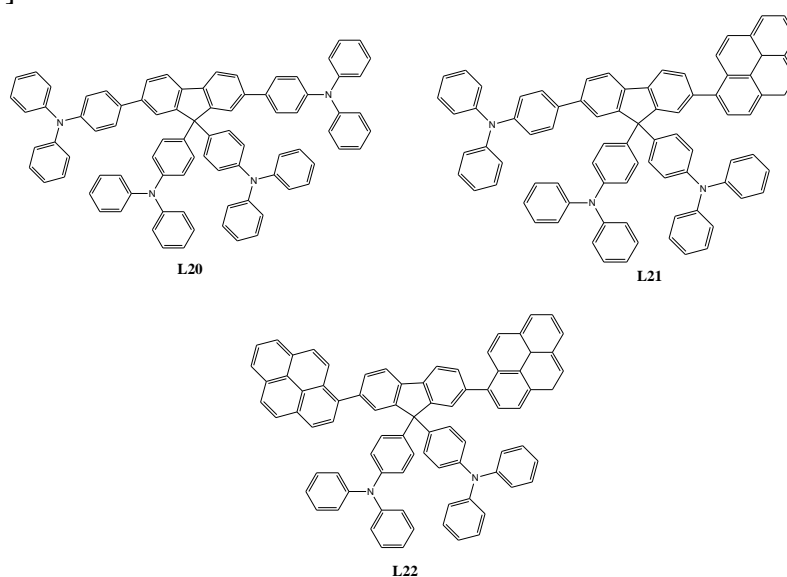
Buvo sukurtos trys **L17–L19** HTL medžiagos žalią šviesą skleidžiantiems PHOLED prietaisams, kuriose molekulės šerdį sudarė fluorenas / indolas su karbazolo ar trifenilamino fragmentais. Medžiagos pavaizduotos 6 paveiksle [30]. Kartu įvedant fluoreno ir indolo fragmentus, junginiai tampa gerais elektronų donorais ir yra ne tik termiškai stabilūs, bet ir turi gana didelį HOMO energijos lygį, kuris gali sumažinti energijos barjerą skylėms injektuoti, taip pat padidina skylių mobilumą [30].

Prietaisų demonstruojami EQE, panaudojus šias HTL medžiagas, atitinkamai siekė 17,3 %, 12,4 % ir 15,4 %, maksimalus CE atitinkamai gautas 53,7 cd/A, 41,9 cd/A ir 50,8 cd/A, o energinis efektyvumas (PE) buvo 30,7 lm/W, 28,3 lm/W ir 12,4 lm/W. Įsijungimo įtampos atitinkamai siekė 3,4 V, 3,2 V ir 3,5 V. OLED prietaisai su šiais junginiais atskleidė žalios spalvos emisiją su maksimumu ties 411 nm. Ištyrus šių medžiagų termines savybes, buvo nustatyta, kad jų stiklėjimo temperatūros yra 122–136 °C intervale, o 5 % masės šie junginiai prarado tik esant 420–475 °C temperatūrai. Iš šios junginių sekos, geriausias savybes, kaip skyles pernešanti medžiaga, pademonstravo **L17** junginys, nes prietaisas su šiuo junginiu pasiekė 53,7 cd/A CE vertę, o EQE gautas 17,3 % [30].



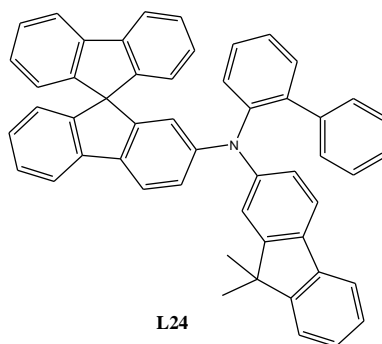
6 pav. Junginių L17–L19 cheminės struktūros [30]

Kita mokslininkų grupė sukūrė mėlyną šviesą skleidžiančių HTL junginių seką L20–L22, remdamiesi 9,9-bis(4-difenilaminofenil)fluorenų efektyvumu elektroliuminescenciniams prietaisams. Junginių struktūros pateikiamos 7 paveiksle [31]. OLED prietaisai su šiais junginiais pademonstravo mėlynos spalvos emisijos intervalą ties 430–470 nm. Ištyrus termines savybes, rezultatai parodė, kad naudojant 9,9-bis-(4-difenilaminofenil)fluoreno fragmentą galima sumažinti junginio kristalizaciją ir pagerinti amorfinį medžiagų stabilumą, o tai padidina prietaiso eksploataavimo laiką bei sustiprina plono sluoksnio morfologinį stabilumą. Atlikus TGA buvo nustatyta, kad T_D visų trijų junginių yra apie 390 °C, o T_S svyruoja nuo 171 °C iki 179 °C. Junginys L22, turintis du pireno žiedus, parodė labai didelį potencialą kaip skyles pernešanti medžiaga OLED prietaisams. Prietaiso su šia medžiaga CE vertė gauta 4,94 cd/A. Naudojant tokio tipo molekulinę struktūrą, galima sukurti amorfinės medžiagas su aukšta T_S , kurios reikalingos užtikrinti prietaiso ilgaamžiškumą [31].



7 pav. Medžiagų L20 – L22 cheminės struktūros [31]

Buvo sukurta nauja HTL medžiaga N-([1,1-bifenil]-2-il)-N-(9,9-dimetilfluoren-2-il)-9,9-spirobifluoren-2-aminas **L23** (SFAF), kuri pagaminta spirobifluoreno pagrindu. Fluoreno turintis arilaminas, kuris yra šoninio pakaito grupėje, suteikia skylių pernašos savybes ir elektrocheminį stabilumą. Gauta cheminė struktūra pavaizduota 8 paveiksle. TGA parodė, kad 5 % masės prarandama ties 402 °C. DSK tyrimo metu nustatyta, kad pirmojo kaitinimo metu gauta lydymosi temperatūra (T_{lyd}) yra 259 °C, o antro kaitinimo metu nustatyta stiklėjimo temperatūra (T_s) siekė 140 °C. Tikėtina, kad dėl spirobifluoreno standumo, SFAF medžiaga pasižymi dideliu terminiu stabilumu. Be to, toliau medžiagą aušinant ir atliekant trečią kaitinimą, neatsirado smailės rodančios išsilydymą, o tai patvirtina, kad medžiaga visiškai transformavosi į amorfinę stiklinę būseną. Nustatyta, kad gaunamas amorfinis sluoksnis pasižymi aukštu šiluminiu stabilumu ir tai parodo, kad veikiant prietaisui, galima išvengti junginio kristalizacijos. Prietaiso įsijungimo įtampa (V) buvo 2,2 V. Maksimalūs EQE, srovės efektyvumas (CE) bei energinis efektyvumas (PE) atitinkamai siekė 16,63 %, 63,80 cd/A ir 83,51 lm/W [27].



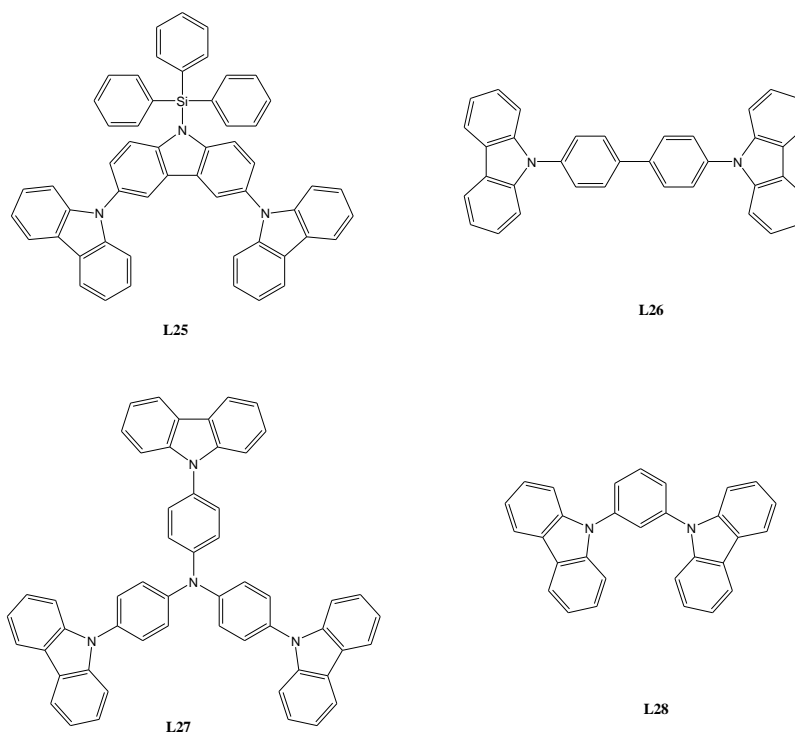
8 pav. Junginio **L24** cheminė struktūra [27]

1.3. TADF OLED prietaisuose naudojamos medžiagos: matricos TADF emiteriams, TADF emiteriai

Labai svarbus komponentas TADF OLED prietaisuose – matrica, kuri naudojama emisiniame prietaiso sluoksnyje. Derinant tarpusavyje visus prietaiso sluoksnius, yra stengiamasi išvengti nepageidaujamo tripletinių būsenų naikinimo, taip pat sumažinti energetinius barjerus tarp šalia esančių sluoksnių ir siekiama subalansuoti krūvininkų pernašą į emisinį sluoksnį. Jeigu pavyktų įgyvendinti šiuos tikslus, būtų galima sukurti ilgaamžius, efektyviai veikiančius prietaisus [32]. Efektyvios matricos medžiagos prietaisams turėtų būti:

- pasižyminčios aukšta tripletinės būsenos energijos verte tam, kad užtikrintų gerą energijos perdavimą iš matricos į emiterį bei neįvyktų atvirkštinis egzoterminis procesas [32];
- gebančios sudaryti amorfinius sluoksnius su aukšta T_s [32];
- pasižyminčios bipoline krūvių pernaša [32];
- pasiekiančios aukštą rekombinacijos efektyvumą [32].

Kelios plačiausiai naudojamos komercinės medžiagos matricoms yra pateikiamos 9 paveiksle [33].



9 pav. Kelios plačiai naudojamos komercinės matricų medžiagos [33]

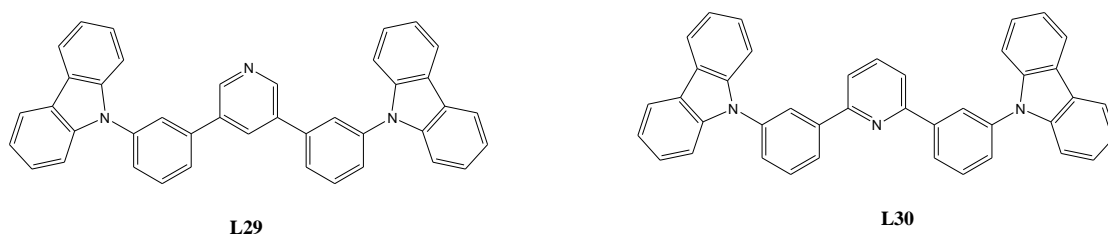
Matricų medžiagos, naudojamos tiek TADF emiteriams, tiek fosforescenciniams emiteriams pasižymi labai panašiomis savybėmis, nes abiejuose emiteriuose yra generuojamos tripletinės sužadintos būsenos. Dažnai medžiagos, kurios naudojamos PHOLED, gali būti naudojamos ir TADF OLED prietaisuose. Nors komercijoje naudojamos medžiagos, kurios pateiktos 9 paveiksle, yra gana populiaros, tačiau jos nepasižymi visomis reikalingomis savybėmis, norint suformuoti kuo efektyvesnį prietaisą.

TADF emiteriai gali įgalinti tiek singletinius, tiek tripletinius eksitonus šviesos emisijai skleisti, tokiu būdu teorinis maksimalus vidinis kvantinis efektyvumas gali būti pasiektas net iki 100 %. Trečios kartos šviestukuose naudojamų medžiagų privalumas – junginiai gali būti visai organiniai, taip išvengiant sunkiųjų metalų panaudojimo. TADF pagrindinis principas – atgalinė interkombinacinė konversija (RISC). Proceso esmė – tripletiniai eksitonai virsta singletiniais ir gali rekombinuoti spinduliniu būdu. Jo metu organinės medžiagos konversijai sunaudoja aplinkos šilumą, todėl atsisakoma brangių ir retų metalų įterpimo į organinius junginius. Didžiausias dėmesys šiuo metu skiriamas mėlyną šviesą skleidžiantiems TADF OLED prietaisams, nes jie vis dar pasižymi trumpu veikimu ir emiterių nestabilumu [10]. Mėlynos spalvos emiteriais yra apibūdinamos medžiagos, kai prietaiso elektroluminescencinės kreivės maksimumas yra mažesnis nei 500 nm. Esant poreikiui, spalvą galima pateikti pagal CIE koordinatas.

Karbazolas yra plačiai naudojama medžiaga optoelektronikos prietaisuose, nes jis yra vienas pigiausių heterocikinių aromatinių junginių, kuris išgaunamas iš akmens anglies [34]. Taip pat, šis junginys yra populiarus dėl lengvo modifikavimo, prijungiant vieną ar kitą elektroaktyvią grupę. Aukštas cheminis stabilumas bei gera krūvininkų pernaša – tai pagrindinės karbazolo darinių savybės [35].

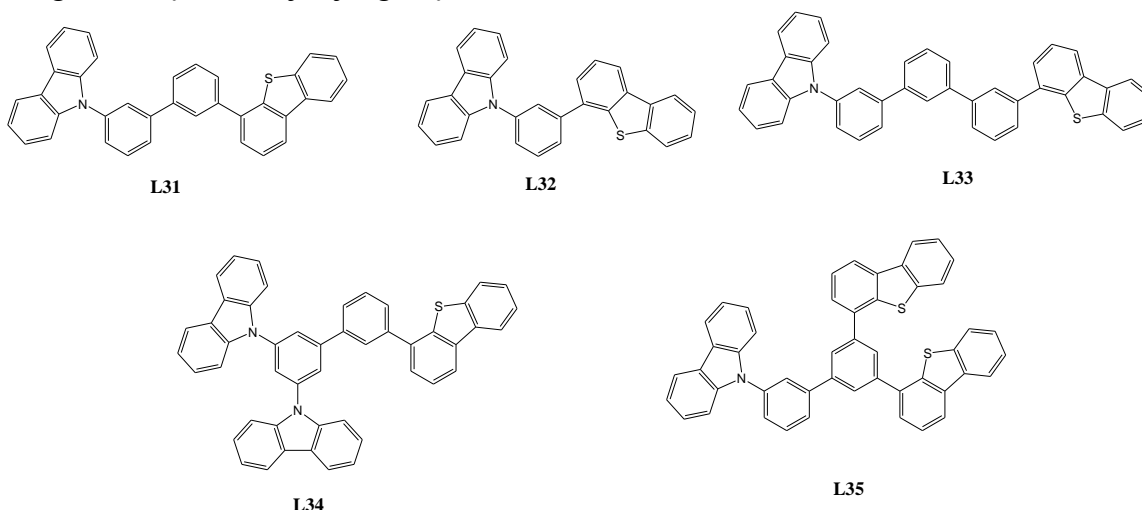
Mokslininko S. J. Su grupėje buvo sukurti aukšto efektyvumo mėlyną šviesą skleidžiantys fosforescuojantys organiniai šviesos diodai **L29–L30**, kuriuose panaudotos dvi piridino turinčios

medžiagos matricoms. Cheminės struktūros pateiktos 10 paveiksle. Šiuose junginiuose karbazolo fragmentai buvo panaudoti kaip elektronų donorai. Vienu atveju fenilkarbazolo fragmentai buvo prijungti prie piridino žiedo 3,5- padėtyse, o kitu atveju 2,6- padėtyse. Šviestuko su **L29** matrica efektyvumai siekė 19,1 % ir 34,6 lm/W. Panaudojus **L30** matricą su di[2-(4,6-difluorfenil)piridinato-C²,N](pikolinato)iridžio (III) (FIrpic) emiteriu, prietaisas pasiekė 24 % EQE vertę, o PE padidėjo iki 46 lm/W [36].



10 pav. Junginių **L29** – **L30** cheminės struktūros [36]

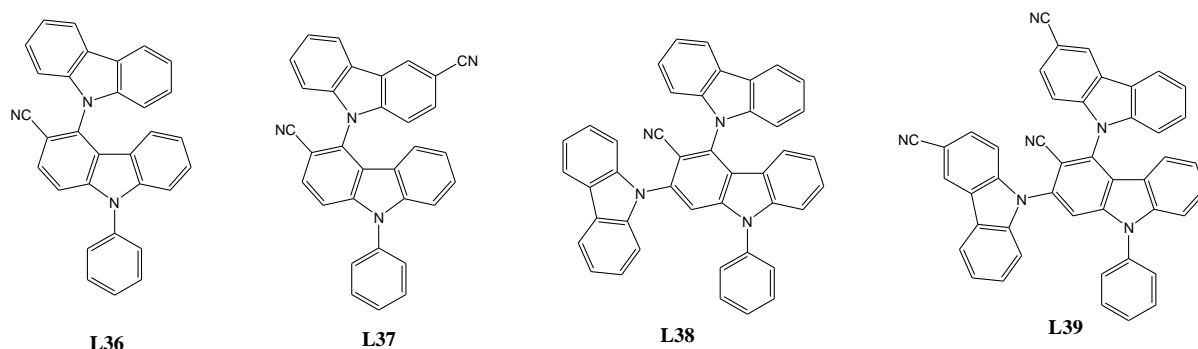
Dar visai neseniai buvo sukurta nauja junginių serija **L31**–**L35**, kuriuose sujungiami karbazolas su dibenztiofenu per skirtingus aromatinis fragmentus. Junginių cheminės struktūros pateiktos 11 paveiksle. Junginiai buvo lyginami su komercine matricos medžiaga CBP. Prototipas su **L32** matrica ir emiteriu 2,4,6-tetra(9H-karbazolil)izoftalonitrilu (4CzIPN) pasižymėjo geriausiomis savybėmis, kuriant efektyvų prietaisą. Buvo pasiektas 21 % EQE bei 60,3 lm/W PE, esant 4,0 V įtampai. Mokslininkai pastebėjo, kad kai paminėtų heterociklų junginiuose yra po vieną, prietaisuose pasiekiamas optimalus krūvininkų balansas, o tuo pačiu didėja ir prietaiso efektyvumas. Tuo tarpu, prijungiant daugiau dibenztiofenų fragmentų, elektronų pernaša tampa geresnė ir atsiranda krūvių disbalansas. Ištyrus šios matricos termines savybes, DSK tyrimo metu buvo išmatuota T_s, kuri siekė tik 68 °C. Esant mažai stiklėjimo temperatūrai, prietaisai pasižymi nestabilumu, todėl iš šios serijos geriausias junginys gali būti **L31**, nes jo T_s yra šiek tiek aukštesnė (88 °C), o suformuotų prietaisų EQE, CE ir PE vertės atitinkamai buvo 19,4 %, 66 cd/A ir 51,8 lm/W. Tai yra šiek tiek didesnės vertės negu likusių šios serijos junginių [37].



11 pav. Junginių **L31** – **L35** cheminės struktūros [37]

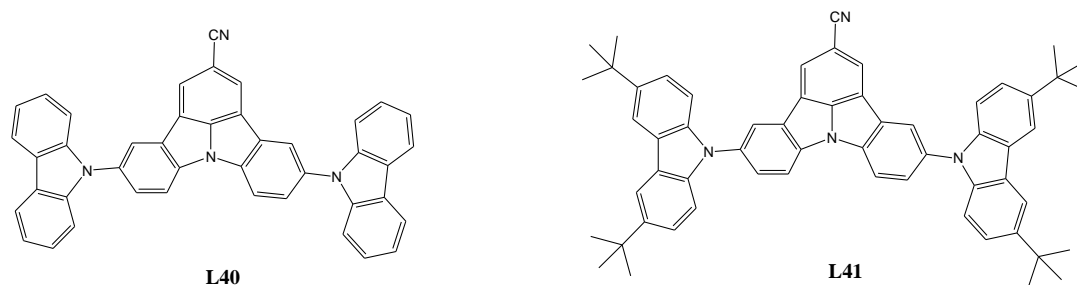
R. K. Konidena mokslinė grupė susintetino matricų junginių seriją **L36**–**L39**, pavaizduotą 12 paveiksle, kurioje elektronų donoru buvo pasirinktas karbazolas, o elektronų akceptoriumi – ciano grupės, kurias prijungė prie trečios karbazolo žiedo padėties. Atlikus DSK, nustatytos gana aukštos

T_s vertės ir medžiagos gali būti pritaikytos amorfinių stabilių sluoksnių formavimui. Termogramos parodė, kad **L36** junginio T_s vertė 118 °C, **L37** – 141 °C, **L38** – 170 °C ir **L39** – 215 °C. Tripletinės energijos vertės atitinkamai gautos: 3 eV, 3,06 eV, 2,81 eV ir 2,85 eV. Visi junginiai buvo išbandyti kaip matricos, gaminant organinius šviestukus ir geriausios savybės nustatytos prietaise su **L37** junginiu. Gautos EQE, CE ir PE vertės atitinkamai buvo 25,3 %, 48,1 cd/A ir 39,3 lm/W [38].



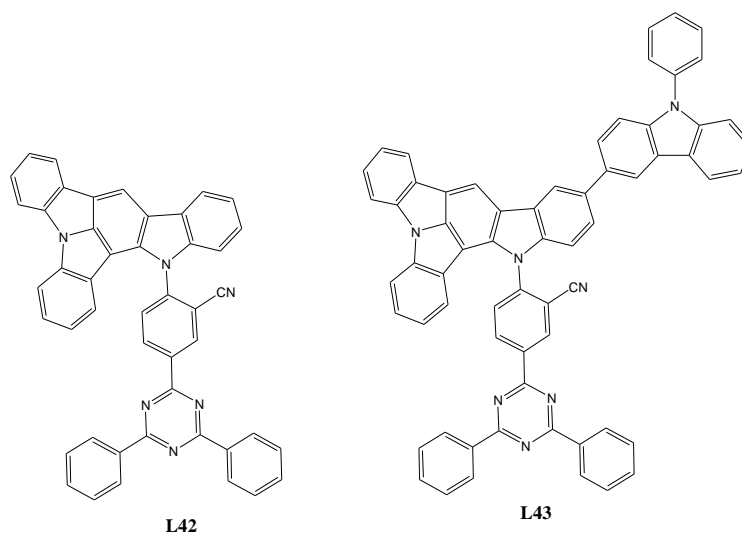
12 pav. Junginių **L36** – **L39** cheminės struktūros [38]

TADF emiteriuose karbazolas ir jo dariniai yra dažnai naudojami kaip elektrondonoriniai fragmentai, o benzofenonas, piridinas ir kitos grupės išbandomi kaip elektroakceptoriniai fragmentai. Svarbu paminėti, jog norint, kad prietaisas būtų ilgaamžiškas, emiterio sudedamieji fragmentai turi būti chemiškai ir termiškai stabilūs. Pavyzdžiui, sukonstruoti šviestukai su mėlynos spalvos emiteriais, kur karbazolo dariniai atliko donoro, o indolokarbazolas su ciano grupe – akceptorius vaidmenį. Jų struktūros pateiktos 13 paveiksle. Prototipo su **L41** emiteriu, disperguotu matricioje DPEPO, EQE siekė 16 %, tuo tarpu prietaiso su **L40** emiteriu EQE gautas 12,4 %. Medžiagų ΔE_{ST} atitinkamai siekė 0,19 eV ir 0,27 eV [39].



13 pav. Junginių **L40** – **L41** cheminės struktūros [39]

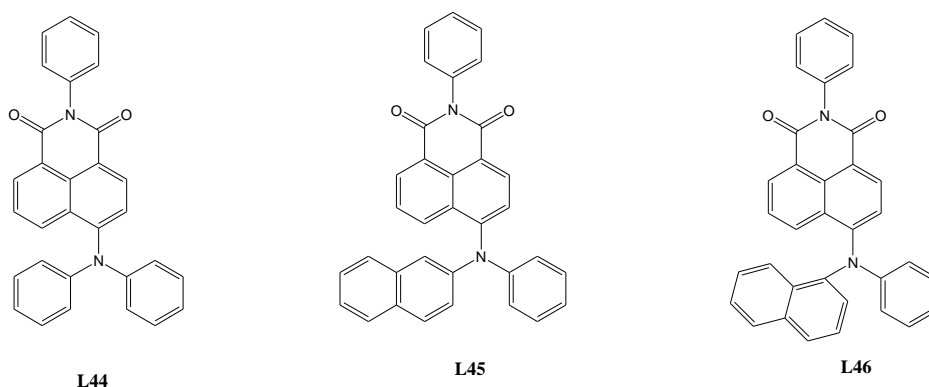
Kitas pavyzdys, R. J. Konidenos vadovaujama grupė emiteriais išbandė du junginius, kurie turi karbazolo elektrondonorinius fragmentus ir juos palygino. Elektronų akceptoriais parinkti benzonitrilo ir triazino fragmentai. Mokslininkai pirmiausia ištyrė **L42** emiterio savybes ir, sukūrus prototipą, gautos EQE ir CE vertės atitinkamai siekė 12,9 % ir 38,6 cd/A. Prietaisas su žalia šviesa sklaidžiančiu **L43** emiteriu pasižymėjo didesniais EQE ir CE vertėmis – 19,9 % ir 62,3 cd/A. Tai rodo, kad prietaisai su **L43** emiteriu yra pranašesni, t.y. tyrėjams pavyko patobulinti **L42** darinio charakteristikas. Be to, buvo iširtos terminės savybės ir nustatyta, kad abiejų medžiagų T_D yra didesnės negu 500 °C, o T_S buvo virš 195 °C. OLED prietaisuose tokios vertės rodo labai gerą terminį stabilumą darinių pritaikymui. **L43** darinio molekulinė struktūra standesnė ir dėl šios priežasties prietaiso veikimo laikas padidėjo apie 40 kartų. Esant 1000 cd/m² skaičiui, prietaiso su **L43** emiteriu optinė skaida 20 % sumažėjo tik po 446 h, o prietaisui su **L42** emiteriu sumažėjo jau po 11h [40].



14 pav. Junginių **L42** – **L43** cheminės struktūros [40]

Naftalimido dariniais domimasi dėl jų panaudojimo dažiklių pramonėje, taip pat naudojami medicinos ir biologijos tikslais bei kaip n – tipo medžiagos organiniuose šviesos dioduose dėl gero elektronų giminingumo ir mažo redukcijos potencialo. Žinoma, kad, 1,8-naftalimidą pakeičiant 4 padėtyje elektronų donorų grupėmis, padidinama fluorescencijos kvantinė išeiga ir emisija perkeliama į ilgesnius bangos ilgius. Šių darinių fluorescencines savybes taip pat galima pakeisti, pakeitus aromatiniam žiede esančio pakaito pobūdį.

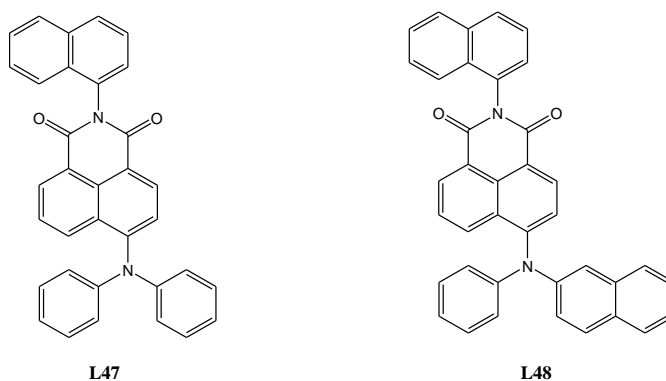
Buvo susintetinta 1,8-naftalimido junginių serija **L44**–**L46** ir atlikti matavimai. Junginių struktūros pateikiamos 15 paveiksle. Nustatyta, kad medžiagų stiklėjimo temperatūros didėjo eile: 72 °C (**L44**), 95 °C (**L46**) ir 105 °C (**L45**). Didinant tirpiklio poliškumą nuo heksano iki dichlormetano, buvo pastebėtas šių junginių tirpalų emisijos 20 nm batochrominis poslinkis. Šis poslinkis leidžia manyti, kad molekulių pagrindinė būseną buvo žymiai poliškesnė. Didėjant tirpiklio poliškumui, tirpalų emisijos spektruose pastebėtas raudonų bangų krypties poslinkis [41].



15 pav. Junginių **L44** – **L46** cheminės struktūros [41]

Vėliau, Sunk Ouk Jung'o vadovaujama grupė sukūrė du emiterius **L47**–**L48**, skleidžiančius oranžinę šviesą ir turinčius trumpą konjugacijos ilgį. Junginiuose arilaminai parinkti kaip elektronų donoriai, o izochinolinai atlieka elektronų akceptorius vaidmenį. DSK rezultatai parodė, kad **L47** ir **L48** medžiagų T_s yra atitinkamai 128 °C ir 148 °C. Didesnės stiklėjimo temperatūros vertę galima paaiškinti dėl didesnės molekulinės masės ir didesnės tarpmolekulinės sąveikos. TGA metu nustatyta, kad medžiagos 5 % masės praranda ties 368 °C ir 407 °C. Medžiagų terminis stabilumas parodo, kad

tokie dariniai termiškai garinami gali suformuoti vienalytę ir amorfinę plėvelę. Junginių struktūros pateikiamos 16 pav [42].



16 pav. Junginių **L47** – **L48** cheminės struktūros [42]

OLED prototipai su **L47** junginiu pasiekė 6,6 cd/A efektyvumą, esant 5,9 V įtampai, o su **L48** junginiu pasiektas 5,9 cd/A CE, esant 6,3 V įtampai [42].

Apibendrinant, trečioji organinių šviesos diodų karta, pasitelkianti TADF mechanizmą, atvėrė daug naujų galimybių tobulinant OLED prietaisus. TADF prietaisai naudoja organinius emiterius, kurių struktūros yra paprastesnės ir įvairesnės nei metalų kompleksų, kurių geometrinė struktūra yra palyginus griežta. Nauji TADF emiteriai turi pasižymėti maža ΔE_{ST} verte, tinkamu morfologiniu ir bei terminiu stabilumu. Be to, šios medžiagos turi būti sudarytos iš elektrondonorinių ir elektronakceptorinių fragmentų, tačiau dar dabar yra sričių, kurių tobulinimas pagerintų TADF OLED prietaisų elektroluminescencines savybes. Šiuo metu tyrėjai labiau atsižvelgia į optinių savybių tobulinimą. Iki šiol mažai pateikiama duomenų apie prietaisų gyvavimo trukmę. Gamybos kaina taip pat turi didelę įtaką TADF šviestukų panaudojimui apšvietimo prietaisų rinkoje. Šiuo metu vienas pagrindinių tyrėjų tikslų yra sukurti tinkamas matricų medžiagas ir mažamolekulinius TADF emiterius, formuojamus liejant iš tirpalų, bei sukurti prietaisus atitinkančius ar pagerinančius dabartinėje rinkoje esančių prietaisų savybes.

2. Eksperimentinė dalis

2.1. Naudota aparatūra

Masių spektrometrija (MS). Naudojant spektrometrą *Waters ZQ 2000*, buvo užrašyti masių spektrai tam, kad nustatyti junginių cheminę struktūrą. Spektrai užrašyti remiantis cheminės jonizacijos būdu (APCI+) atmosferos slėgyje, esant bandinių konuso įtampai 25V.

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR). Naudojant *Bruke Avance III* (400 MHz ^1H spektrams, 100 MHz ^{13}C spektrams) aparatą, buvo užrašyti ^1H ir ^{13}C BMR spektrai, kad nustatyti junginių cheminę struktūrą. Bandiniai buvo ištirpinti deuteriuotame chloroforme, o vidiniu standartu parinktas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.).

Termogravimetrinė analizė (TGA). Naudojant *Mettler TGA / SDTA851e / LF / 1100* įrangą, buvo nustatytas terminis junginių stabilumas. Medžiagos kaitintos azoto aplinkoje 10 °C/min greičiu.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK). Naudojant DSK Q 100 TA Instrument diferencinį skenuojamąjį kalorimetrą, buvo užregistruoti terminiai pokyčiai medžiagas kaitinant 10 °C/min greičiu azoto atmosferoje.

Lydimosi temperatūros nustatymas. Naudojant *Electrothermal MEL-TEMP 1302D* aparatą, nustatytos lydimosi temperatūros, esant 2 °C /min kaitinimo greičiui.

Fotoluminescencinė spektroskopija. Junginių spektrai užrašyti *Edinburg Instruments F920* spektrofotometru.

Absorbcijos spektras. Absorbcijos spektrai buvo išmatuoti naudojant *Jasco V670* spektrometrą.

Organinių šviestukų charakteristikos. Susintetinti junginiai buvo panaudoti formuojant naujus organinius šviesos diodus. Prietaisų efektyvumui įvertinti panaudota speciali aparatūra *Keithley 2400*, o skaisčio matavimui panaudota *Minolta CS-100* aparatūra.

2.2. Naudotos medžiagos

18-kraunas-6 99 %, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (Sigma-aldrich);

2,7-dibromfluorenas 97%, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2$ (Sigma-aldrich);

3-amino-9-etilkarbazolas 95 %, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (Sigma-aldrich);

4-bifenilboro rūgštis 95%, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{B}(\text{OH})_2$ (Sigma-aldrich);

4-brom-1,8-naftalio rūgšties anhidridas 95 %, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{BrO}_3$ (Sigma-aldrich);

Karbazol-9-il-(4-fenil) boro rūgšties pinakolo esteris 95 %, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{BNO}_2$ (Sigma-aldrich);

9H-karbazolas 95 %, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$ (Sigma-aldrich);

Acetonas, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Eurochemicals);

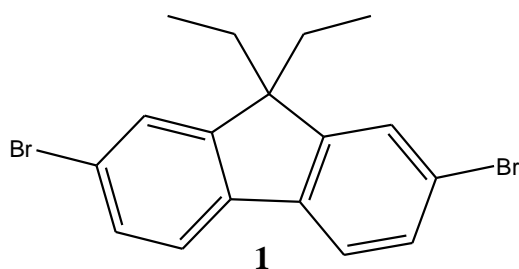
Acto rūgštis 99,9 %, CH_3COOH (Sigma-aldrich);

Bis(trifenilfosfin)paladžio(II) dichloridas 98 %, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (Sigma-aldrich);

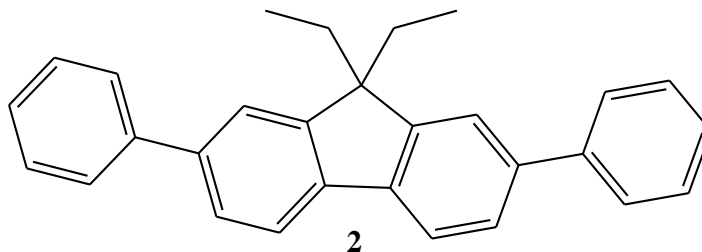
Chloroformas 99,4 %, CHCl_3 (Eurochemicals);
Etanolis 96 %, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (MV GROUP production);
Etilacetatas 99,9 %, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Eurochemicals);
Fenilboro rūgštis 95 %, $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ (Sigma-aldrich);
Heksanas 99,8 %, C_6H_{14} (Eurochemicals);
Izopropanolis 98 %, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (Sigma-aldrich);
Jodetas 99 %, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (Sigma-aldrich);
Kalio jodatas 98 %, KIO_3 (Sigma-aldrich);
Kalio jodidas 97 %, KI (Sigma-aldrich);
Kalio karbonatas 99 %, K_2CO_3 (Eurochemicals);
Kalio šarmas 85 %, KOH (Sigma-aldrich);
N,N-dimetilformamidas 99,8 %, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (Sigma-aldrich);
Naftalen-1-boro rūgštis, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{B}(\text{OH})_2$ (Sigma-aldrich);
Natrio chloridas 99,5 %, NaCl (Sigma-aldrich);
Natrio sulfatas 99 %, Na_2SO_4 (Eurochemicals);
Natrio šarmas 98%, NaOH (Sigma-aldrich)
Tetrahidrofuranas 99,95 %, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Eurochemicals);
Tetra-N-butilamonio chloridas, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{ClN}$ (Sigma-aldrich);
Vario jodidas 99,5 %, CuI (Sigma-aldrich);
Vario milteliai 99,99 %, Cu (Sigma-aldrich);

2.3. Eksperimentų aprašymas

2,7-dibrom-9,9-dietilfluorenas (1) buvo susintetintas 2,7-dibromfluoreniui reaguojant su jodetanu, remiantis literatūroje aprašyta metodika [43].



2,7-difenil-9,9-dietilfluorenas (2) susintetintas remiantis Suzuki reakcijos metodika [44].

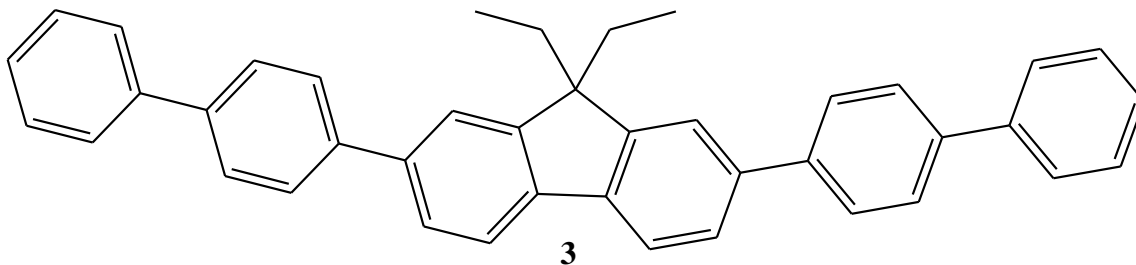


0,82 g (2,1 mmol) 2,7-dibrom-9,9-dietilfluoreno (**1**), 0,7 g (5,3 mmol) fenilboro rūgštis, 0,06 g (0,08 mmol) katalizatoriaus PdCl₂(PPH₃)₂ ir 0,6 g (10 mmol) smulkinto kalio hidroksido buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo vakuumuojamas, po to užpildomas azotu ir ištirpinamas 10 ml tetrahidrofurano ir 1 ml degazuoto vandens mišinyje. Reakcija vykdoma 24 h 80 °C temperatūroje. Patikrinus reakcijos eigą plonasluoksnės chromatografijos būdu, mišinys atvėsinaamas ir išsėsdinamas į ledinį vandenį. Gautas produktas buvo ekstrahuojamas etilacetatu. Likęs ekstrakte vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas siligeliu. Tikslinis junginys buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, eluentu pasirinkus etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:5. Gauta 0,66 g baltos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI+, 20 V): 375,2 ([M+H]⁺, 100 %).

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 7,79 (dd, 2H, J₁ = 0,6 Hz, J₂ = 7,8 Hz, Ar), 7,72–7,66 (m, 4H, Ar), 7,62–7,55 (m, 4H, Ar), 7,51–7,44 (m, 4H, Ar), 7,40–7,33 (m, 2H, Ar), 2,12 (q, 4H, J = 7,5 Hz, 2 x CH₂CH₃), 0,42 (t, 6H, J = 7,5 Hz, 2 x CH₂CH₃).

2,7-di(4-bifenil)-9,9-dietilfluorenas (3) susintetintas remiantis Suzuki reakcijos metodika [44].

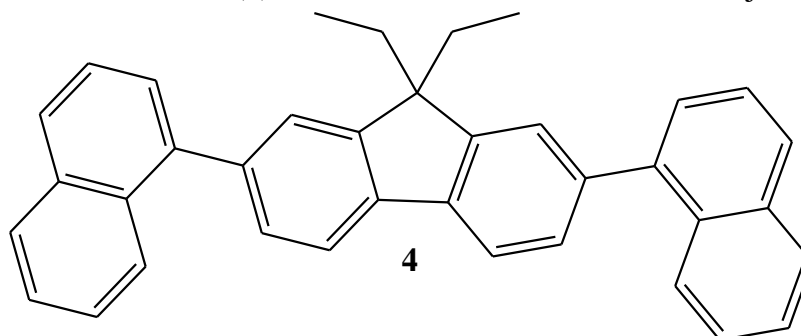


0,8 g (2,1 mmol) 2,7-dibrom-9,9-dietilfluoreno (**1**), 1,1 g (5,3 mmol) 4-bifenilboro rūgštis, 0,06 g (0,08 mmol) katalizatoriaus PdCl₂(PPH₃)₂ ir 0,6 g (10 mmol) smulkinto kalio hidroksido buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas, vakuumuojamas, po to užpildomas azotu ir ištirpinamas 15 ml tetrahidrofurano ir 1,5 ml degazuoto vandens mišinyje. Reakcija vykdoma 24 h 80 °C temperatūroje. Patikrinus reakcijos eigą plonasluoksnės chromatografijos būdu, mišinys atvėsinaamas ir išsėsdinamas į ledinį vandenį. Gautas produktas buvo ekstrahuojamas etilacetatu. Likęs ekstrakte vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas siligeliu. Tikslinis junginys buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, eluentu pasirinkus etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:25. Gauta 0,6 g baltos spalvos amorfinės medžiagos.

MS (APCI+, 20 V): 527,7 ([M+H]⁺, 100 %).

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 7,40–7,32 (m, 6H, Ar), 7,30–7,18 (m, 12H, Ar), 7,08–7,01 (m, 4H, Ar), 6,97–6,91 (m, 2H, Ar), 2,12 (q, 4H, $J = 8,2$ Hz, 2 x CH_2CH_3), 0,42 (t, 6H, $J = 8,2$ Hz, 2 x CH_2CH_3).

2,7-di(1-naftil)-9,9-dietilfluorenas (4) susintetintas remiantis Suzuki reakcijos metodika [44].

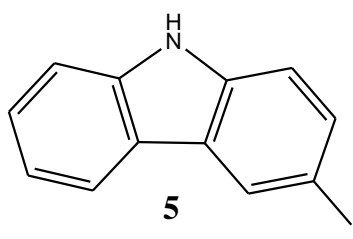


1 g (2,6 mmol) 2,7-dibrom-9,9-dietilfluoreno (**1**), 1,1 g (6,6 mmol) 1-naftilboro rūgšties, 0,07 g (0,1 mmol) katalizatoriaus $\text{PdCl}_2(\text{PPH}_3)_2$ ir 0,7 g (13 mmol) smulkinto kalio hidroksido buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas, vakuumuojamas, po to užpildomas azotu ir ištirpinamas 15 ml tetrahydrofurano ir 1,5 ml degazuito vandens mišinyje. Reakcija vykdoma 24 h 80 °C temperatūroje. Patikrinus reakcijos eigą plonasluoksnės chromatografijos būdu, mišinys atvėsintas ir išsėdinamas į ledinį vandenį. Gautas produktas buvo ekstrahuojamas etilacetatu. Likęs ekstrakte vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas siligeliu. Tikslinis junginys buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, eliuentu pasirinkus etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:10. Gauta 0,9 g geltonos spalvos kristalinės medžiagos.

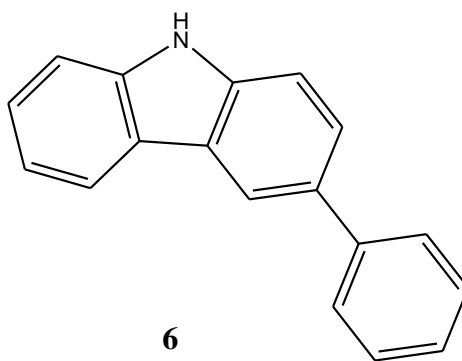
MS (APCI+, 20 V): 475,2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 8,02–7,85 (m, 8H, Ar), 7,60–7,43 (m, 12H, Ar), 2,10 (q, 4H, $J = 7,5$ Hz, 2 x CH_2CH_3), 0,5 (t, 6H, $J = 7,5$ Hz, 2 x CH_2CH_3).

3-jod-9H-karbazolas (5) buvo susintetintas remiantis Tucker'io jodinimo reakcija [45].

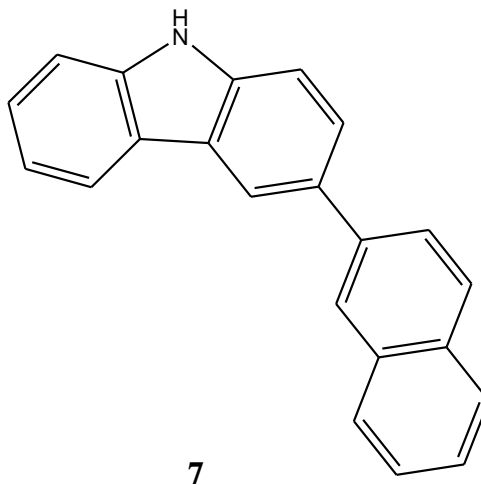


3-fenil-9H-karbazolas (6) susintetintas remiantis Suzuki reakcijos metodika [44].



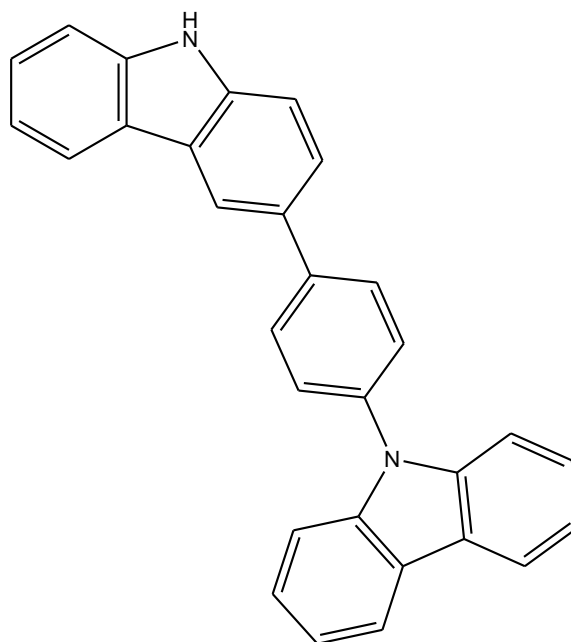
1 g (3,41 mmol) 3-jod-9H-karbazolo (**5**), 0,52 g (4,27 mmol) fenilboro rūgšties, 0,09 g (0,13 mmol) katalizatoriaus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ir 0,95 g (16,96 mmol) susmulkinto kalio šarmo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas, vakuumuojamas, po to užildomas azotu ir ištirpinamas 10 ml tetrahidrofurano ir 1 ml degazuoto vandens mišinyje. Reakcija vykdoma 24 valandas 80 °C temperatūroje, esant azoto aplinkai. Reakcijos eiga buvo patikrinta plonasluoksnės chromatografijos būdu. Produktas ekstrahuotas chloroformu. Likęs ekstrakte vanduo buvo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas siligeliu. Tikslinis junginys buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, eluentu pasirinkus etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:5. Gauta 0,85 g baltos spalvos kristalinės medžiagos.

3-(1-naftil)-9H-karbazolas (7) susintetintas remiantis Suzuki reakcijos metodika [44].



1 g (3,41 mmol) 3-jod-9H-karbazolo (**5**), 0,73 g (4,23 mmol) naftil-1-boro rūgšties, 0,09 g (0,13 mmol) katalizatoriaus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ir 0,95 g (16,96 mmol) susmulkinto kalio šarmo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas, vakuumuojamas, po to indas užildomas azotu ir ištirpinamas 10 ml tetrahidrofurano ir 1 ml degazuoto vandens mišinyje. Reakcija vykdoma 24 valandas 80 °C temperatūroje, esant azoto terpei. Reakcijos eiga buvo patikrinta plonasluoksnės chromatografijos būdu. Produktas ekstrahuotas chloroformu. Likęs ekstrakte vanduo buvo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas siligeliu. Tikslinis junginys buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, eluentu pasirinkus etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:5. Gauta 0,92 g baltos spalvos kristalinės medžiagos.

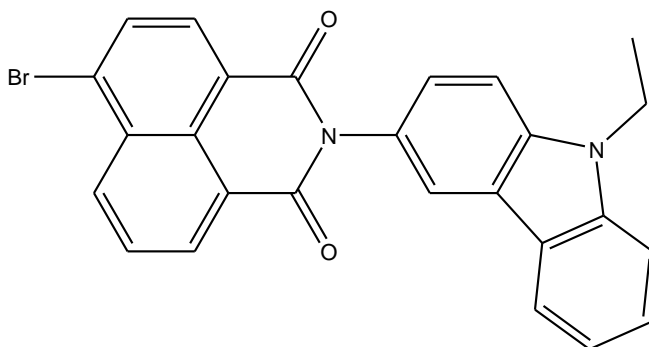
3-[4-(karbazol-9-il)fenil]-9H-karbazolas (8) susintetintas remiantis Suzuki reakcijos metodika [44].



8

1 g (3,41 mmol) 3-jod-9H-karbazolo (5), 1,57 g (4,3 mmol) 9H-karbazol-9-(4-fenil)boro rūgšties pinakolo esterio, 0,09 g (0,13 mmol) katalizatoriaus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ir 0,95 g (16,96 mmol) susmulkinto kalio šarmo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas, vakuumuojamas, po to užildomas azotu ir ištirpinamas 10 ml tetrahidrofurano ir 1 ml degazuoto vandens mišinyje. Reakcija vykdoma 24 valandas 80 °C temperatūroje, esant azoto aplinkai. Reakcijos eiga buvo patikrinta plonasluoksnės chromatografijos būdu. Produktas ekstrahuotas chloroformu. Likęs ekstrakte vanduo buvo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas siligeliu. Tikslinis junginys buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, eliuentuu pasirinkus etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:7. Gauta 0,62 g baltos spalvos kristalinės medžiagos.

N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-brom-1,8-naftalimidas (9) susintetintas remiantis metodika, nurodyta literatūroje [46].



9

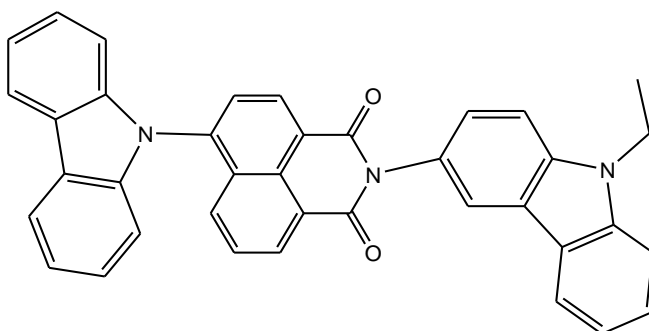
1,9 g (6,85 mmol) 4-brom-1,8-naftalimido, 1,58 g (7,5 mmol) 3-amino-9-etilkarbazolo ir 30 ml etanolio buvo sumaišyti apvaliadugnėje kolboje. Gautas mišinys buvo paliktas reaguoti 24 h etanolio virimo temperatūroje. Reakcijos eiga buvo patikrinta plonasluoksnės chromatografijos būdu. Mišinį ataušinus, susidarė nuosėdos. Produktas plautas heksanu. Gauta 2,76 g rusvos spalvos miltelių.

MS (APCI+, 20 V): 469,1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 8,65 (d, 1H, $J = 7,2$ Hz, Ar), 8,55 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz, Ar), 8,4 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz, Ar), 8,01–7,93 (m, 3H, Ar), 7,81 (t, 1H, $J = 8$ Hz, Ar), 7,48 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz, Ar), 7,42–7,29 (m, 3H, Ar), 7,18–7,11 (m, 1H, Ar), 4,33 (q, 2H, $J = 7,2$, $-\text{CH}_2-$), 1,4 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz, $-\text{CH}_3$).

^{13}C BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 164,48, 140,49, 139,74, 133,54, 132,46, 131,62, 131,23, 130,82, 130,58, 129,43, 128,21, 126,13, 126,06, 125,51, 123,68, 123,49, 122,81, 122,63, 120,79, 120,61, 119,08, 77,37, 77,05, 76,73, 37,77, 13,95.

N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-(karbazol-9-il)-1,8-naftalimidas (10) susintetintas remiantis Ulmann'o reakcijos metodika [47].



10

0,5 g (1,07 mmol) N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-brom-1,8-naftalimido (**9**), 0,21 g (1,26 mmol) 9H-karbazolo ir 0,08 g (0,42 mmol) katalizatoriaus (18-kraunas-6) buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas, vakuumuojamas, po to užildomas azotu ir ištirpinamas 10 ml dimetilformamido. Mišinys kaitinimas ir, pasiekus 110 °C, suberiamas (0,58 g, 4,2 mmol) kalio karbonatas, o temperatūrai esant 150 °C, į mišinį įberinama 0,08 g (1,26 mmol) vario ir 0,20 g (1,05 mmol) vario jodido. Reakcija vykdoma 24 valandas mišinio virimo temperatūroje, esant azoto atmosferai. Reakcijos eiga buvo patikrinta plonasluoksnės chromatografijos būdu. Produktas ekstrahuotas chloroformu. Likęs ekstrakte vanduo buvo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas siligeliu. Tikslinis junginys buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, eliuentu pasirinkus etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:10. Gauta 0,082 g geltonos spalvos amorfinės medžiagos.

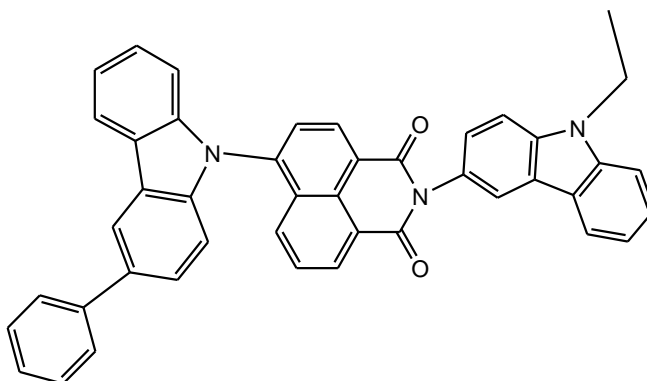
MS (APCI+, 20 V): 556,81 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100 %).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 8,79 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz, Ar), 8,67 (d, 1H, $J = 7,2$ Hz, Ar), 8,17 (d, 1H, $J = 7,2$ Hz, Ar), 8,03 (s, 1H, Ar), 8,00 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz, Ar), 7,85 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz, Ar), 7,79 (d, 1H, $J = 8$ Hz, Ar), 7,59 (t, 1H, $J = 7,6$ Hz, Ar), 7,53 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz, Ar), 7,44–7,23 (m, 7H, Ar), 7,17–7,14 (m, 2H, Ar), 7,01 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz, Ar), 4,36 (q, 2H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 1,43 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz, $-\text{CH}_3$).

^{13}C BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 164,81, 164,41, 141,79, 140,58, 140,53, 139,78, 132,45, 132,01, 130,42, 130,17, 129,24, 127,76, 127,50, 127,47, 126,44, 126,26, 126,10, 125,59, 123,85,

123,78, 123,73, 123,13, 122,85, 120,83, 120,81, 120,74, 120,66, 119,10, 110,05, 109,25, 108,68, 108,63, 77,37, 77,26, 77,05, 76,73, 37,80, 13,97.

N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-(3-fenilkarbazol-9-il)-1,8-naftalimidas (11) susintetintas remiantis Ulmann'o reakcijos metodika [47].



11

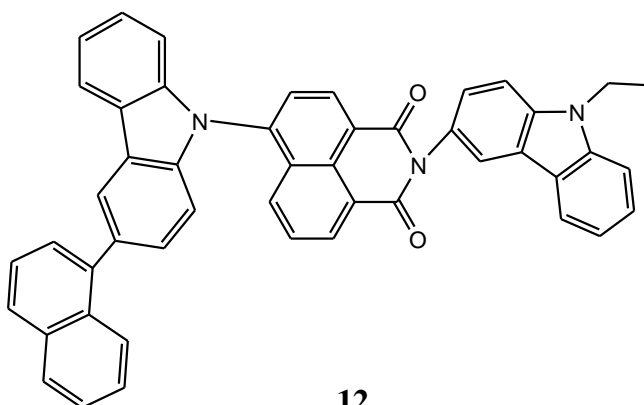
0,6 g (1,28 mmol) N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-brom-1,8-naftalimido (**9**), 0,31 g (1,27 mmol) 3-fenil-9H-karbazolo (**6**) ir 0,1 g (0,25 mmol) katalizatoriaus (18-kraunas-6) buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas, vakuuojamas, po to užildomas azotu ir ištirpinamas 10 ml dimetilformamido. Mišinys kaitinamas ir, pasiekus 110 °C, suberiamas (0,58 g, 4,2 mmol) kalio karbonatas, o temperatūrai esant 150 °C, į mišinį įberiama 0,12 g (1,89 mmol) vario ir 0,45 g (2,36 mmol) vario jodido. Reakcija vykdoma 24 valandas mišinio virimo temperatūroje, esant azoto atmosferai. Reakcijos eiga buvo patikrinta plonasluoksnės chromatografijos būdu. Produktas ekstrahuotas chloroformu. Likęs ekstrakte vanduo buvo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas siligeliu. Tikslinis junginys buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, eliuentu pasirinkus etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:10. Gauta 0,12 g geltonos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI+, 20 V): 632,19 ([M+H]⁺, 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 8,83 (d, 1H, J = 7,6 Hz, Ar), 8,69 (d, 1H, J = 7,2 Hz, Ar), 8,62 (d, 1H, J = 7,2 Hz, Ar), 8,37 (s, 1H, Ar), 8,23-8,21 (m, 2H, Ar), 8,04–7,92 (m, 3H, Ar), 7,84 (d, 1H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,74 (t, 1H, J = 8,00 Hz, Ar), 7,66 (t, 2H, J = 9,6 Hz, Ar), 7,61–7,49 (m, 3H, Ar), 7,45–7,31 (m, 8H, Ar), 4,38 (q, 2H, J = 7,6 Hz, -CH₂-), 1,44 (t, 3H, J = 8,00 Hz, -CH₃).

¹³C BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 170,74, 169,17, 166,83, 166,14, 164,42, 158,32, 157,41, 155,83, 155,01, 154,63, 153,03, 151,31, 149,36, 147,85, 145,45, 144,62, 143,04, 142,19, 139,78, 139,05, 135,89, 130,82, 128,89, 128,65, 127,82, 125,64, 121,72, 119,10, 118,86, 117,13, 116,29, 114,50, 112,16, 110,21, 108,40, 77,34, 77,03, 76,71, 37,54, 13,96.

N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-[3-(1-naftil)karbazol-9-il]-1,8-naftalimidas (12) susintetintas remiantis Ulmann'o reakcijos metodika [47].



12

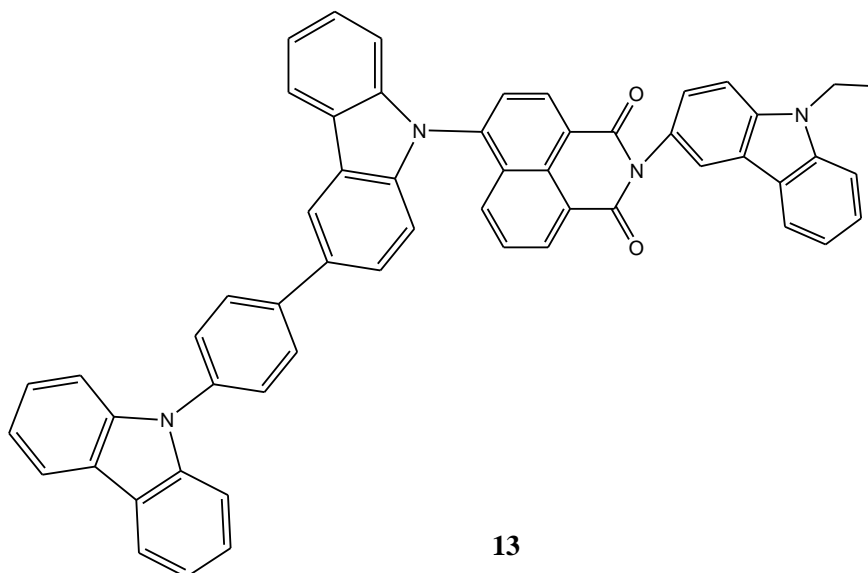
0,5 g (1,07 mmol) N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-brom-1,8-naftalimido (**9**), 0,34 g (1,16 mmol) 3-(1-naftil)-9H-karbazolo (**7**) ir 0,1 g (0,25 mmol) katalizatoriaus (18-kraunas-6) buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas, vakuumuojamas, po to užildomas azotu ir ištirpinamas 10 ml dimetilformamido. Mišinys kaitinamas ir, pasiekus 110 °C, suberiamas (0,58 g, 4,2 mmol) kalio karbonatas, o temperatūrai esant 150 °C, į mišinį įberiama 0,12 g (1,89 mmol) vario ir 0,45 g (2,36 mmol) vario jodido. Reakcija vykdoma 24 valandas mišinio virimo temperatūroje, esant azoto atmosferai. Reakcijos eiga buvo patikrinta plonasluoksnės chromatografijos būdu. Produktas ekstrahuotas chloroformu. Likęs ekstrakte vanduo buvo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas siligeliu. Tikslinis junginys buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, eliuentu pasirinkus etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:15. Gauta 0,11 g geltonos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI+, 20 V): 682,97 ([M+H]⁺, 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 8,85 (d, 1H, J = 8,00 Hz, Ar), 8,71 (d, 1H, J = 6,8 Hz, Ar), 8,62 (d, 1H, J = 7,2 Hz, Ar), 8,28 (s, 1H, Ar), 8,22 (d, 1H, J = 8,4 Hz, Ar), 8,16 (d, 1H, J = 7,6 Hz, Ar), 8,04–7,83 (m, 6H, Ar), 7,74 (t, 1H, J = 7,6 Hz, Ar), 7,67 (t, 1H, J = 8,00 Hz, Ar), 7,55–7,29 (m, 9H, Ar), 7,17–7,12 (m, 2H, Ar), 7,05 (d, 1H, J = 8,00 Hz, Ar), 4,38 (q, 2H, J = 7,2 Hz, –CH₂–), 1,43 (t, 3H, J = 8,00 Hz, –CH₃).

¹³C BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 164,41, 163,74, 163,05, 162,69, 162,00, 161,11, 160,88, 159,82, 157,87, 154,78, 154,63, 152,22, 151,77, 150,70, 149,36, 145,22, 144,16, 142,20, 139,79, 137,38, 135,88, 128,05, 126,08, 125,85, 125,63, 124,95, 124,36, 123,68, 121,27, 120,83, 119,32, 119,11, 118,84, 117,59, 113,21, 111,47, 110,79, 110,56, 110,21, 77,34, 77,03, 76,71, 31,60, 13,96.

N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-{3-[4-(karbazol-9-il)fenil]karbazol-9-il}-1,8-naftalimidas (13)
susintetintas remiantis Ulmann'o reakcijos metodika [47].



13

0,5 g (1,07 mmol) N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-brom-1,8-naftalimido (**9**), 0,58 g (1,39 mmol) 3-[4-(karbazol-9-il)fenil]-9H-karbazolo (**8**) ir 0,05 g (0,20 mmol) katalizatoriaus (18-kraunas-6) buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas, vakuumuojamas, po to užildomas azotu ir ištirpinamas 10 ml dimetilformamido. Mišinys kaitinamas ir, pasiekus 110 °C, suberiamas (0,7 g, 5,1 mmol) kalio karbonatas, o temperatūrai esant 150 °C, į mišinį įberiama 0,13 g (1,95 mmol) vario ir 0,48 g (2,39 mmol) vario jodido. Reakcija vykdoma 24 valandas mišinio virimo temperatūroje, esant azoto atmosferai. Reakcijos eiga buvo patikrinta plonasluoksnės chromatografijos būdu. Produktas ekstrahuotas chloroformu. Likęs ekstrakte vanduo buvo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas siligeliu. Galutinis junginys buvo išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu pasirinkus etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:7. Gauta 0,07 g geltonos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI+, 20 V): 797,58 ([M+H]⁺, 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 8,82 (d, 1H, J = 7,6 Hz, Ar), 8,69 (d, 1H, J = 6,8 Hz, Ar), 8,60 (d, 1H, J = 6,8 Hz, Ar), 8,25–8,17 (m, 2H, Ar), 8,10 (d, 2H, J = 7,6 Hz, Ar), 8,00–7,79 (m, 5H, Ar), 7,73–7,60 (m, 4H, Ar), 7,53–7,30 (m, 10H, Ar), 7,25–7,04 (m, 5H, Ar), 4,34 (q, 2H, J = 6,8 Hz, –CH₂–), 1,60 (t, 3H, J = 7,2 Hz, –CH₃).

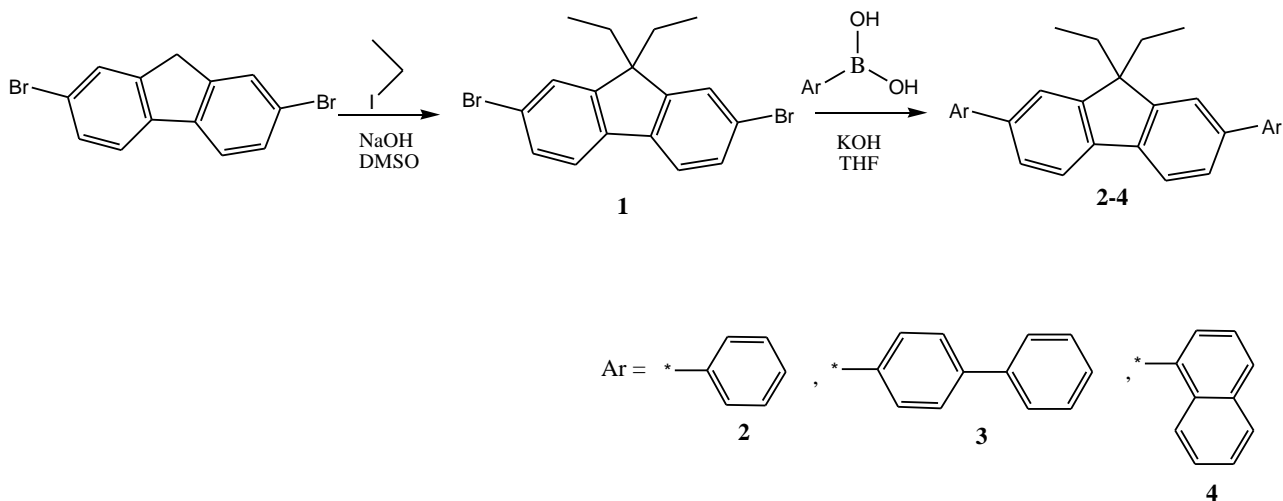
¹³C BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 165,07, 164,78, 164,36, 142,29, 141,42, 140,94, 140,81, 140,54, 140,49, 139,79, 139,71, 136,48, 134,19, 133,47, 132,52, 132,01, 131,79, 131,63, 130,33, 130,21, 129,21, 128,69, 128,61, 127,89, 127,48, 127,05, 126,83, 126,13, 126,00, 125,91, 125,65, 124,54, 123,91, 123,68, 123,46, 123,28, 123,09, 122,84, 121,10, 120,81, 120,68, 120,38, 119,21, 119,13, 119,03, 110,51, 110,29, 109,89, 108,70, 108,62, 77,38, 77,26, 77,06, 76,74, 37,75, 13,95.

2.4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.4.1. 2,7-Diaril-9,9-dietilfluorenų junginių sintezė ir charakterizavimas

2,7-Diaril-9,9-dietilfluorenų junginių sintezės schema pateikiama 17 paveiksle. 2,7-dibrom-9,9-dietilfluorenas **1** buvo gautas iš komercinio junginio 2,7-dibromfluoreno, vykdant alkilavimo reakciją bazinėje terpėje, esant 2-jodetano pertekliui. Tiksliniai junginiai **2–4**: 2,7-difenil-9,9-dietilfluorenas **2**, 2,7-di(4-bifenil)-9,9-dietilfluorenas **3** ir 2,7-di(1-naftil)-9,9-dietilfluorenas **4** buvo gauti iš 2,7-

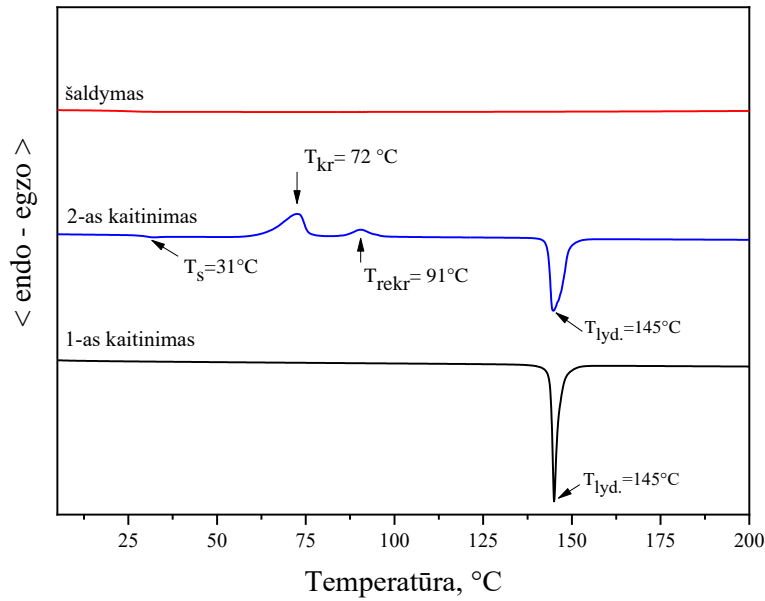
dibrom-9,9-dietilfluoreno **1**, vykdam Suzuki reakciją su fenilboro rūgštimi ir gaunant darinį **2**, arba su 4-bifenilboro rūgštimi, gaminant junginį **3**, arba su 1-naftilboro rūgštimi ir sintetinant medžiagą **4**. Reakcijos vyko tetrahidrofurano ir degazuoto vandens mišinyje, esant KOH ir katalizatoriui PdCl₂(PPH₃)₂. Tiksliniai junginiai buvo atskirti kolonėlinės chromatografijos būdu. Naujai susintetintų medžiagų cheminės struktūros buvo patvirtintos MS ir ¹H BMR spektroskopijos metodais. Nustatyta, kad planuoti cheminės struktūros junginiai atitinka planuotus rezultatus. Visi tiksliniai junginiai tirpo įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, pavyzdžiui, acetone ar chloroforme.



17 pav. 2,7-Diaril-9,9-dietilfluorenų sintezės schema

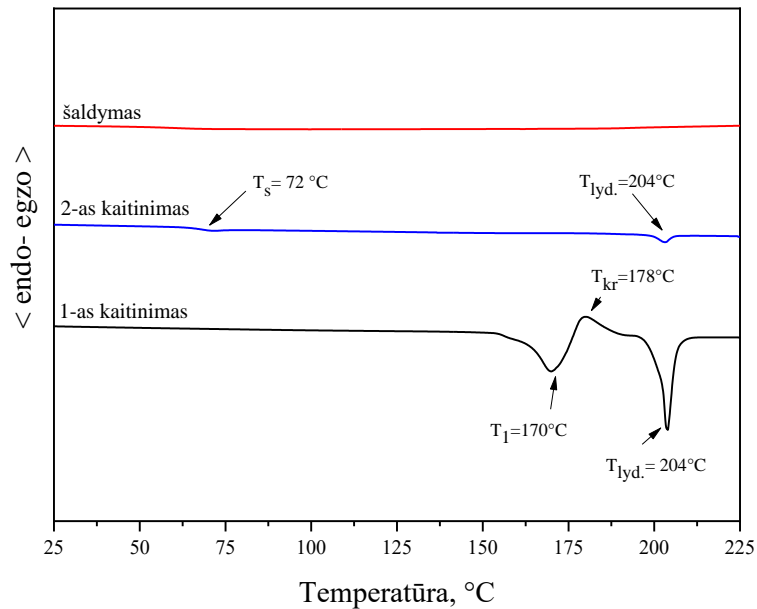
Terminės medžiagų **2–4** savybės buvo ištirtos TGA ir DSK metodais, kaitinimą vykdam azoto atmosferoje. Atliekant TGA analizę, buvo tiriamas junginių atsparumas aukštai temperatūrai. Pastebėta, kad tiriamų darinių šiluminis stabilumas yra pakankamai geras, o 5 % masės bandiniai prarado esant 276–361 °C. Nustatyta, kad šiluminis stabilumas priklauso nuo arilpakaitų cheminės struktūros. **2** junginio, kuriame yra du fenilfragmentai, nustatyta žemiausia T_D = 276 °C. Junginys **4** su dvejais naftilpakaitais pasiekė didžiausią T_D, siekiančią 361 °C. Darinio **3** su dvejais bifenilo fragmentais T_D yra šiek tiek mažesnė nei **3** ir siekia 339 °C.

Po sintezės **3** junginys gautas kaip amorfinė medžiaga. Ši savybė yra svarbi ir naudinga elektroaktyvias medžiagas pritaikant OLED technologijoje. Kaitinant šį bandinį DSK eksperimento metu, buvo fiksuojama 74 °C T_S. Tuo tarpu **2** ir **4** dariniai po sintezės buvo gauti kaip kristalinės medžiagos, tai patvirtino DSK termogramos, tačiau naujai susintetintus junginius galima suformuoti į amorfinės medžiagas greitai vėsinant jų lydalus arba išliejant sluoksnius iš tirpalų. **2** junginio termograma pateikiama 18 paveiksle. Eksperimento metu kaitinant kristalinį mėginį, endoterminis lydymosi pikas buvo fiksuojamas ties 145 °C. Mėginys atšaldomas, susiformuoja amorfinė medžiaga ir atliekamas 2-asis kaitinimas, kurio metu T_S buvo fiksuojama 31 °C temperatūroje. Toliau kaitinant, skystas bandinys kristalizuojasi (T_{kr}), esant 72 °C temperatūrai, ir persikristalina (T_{rekr}), esant 91 °C temperatūrai. Tuo metu gaunami tie patys kristalai, kurie buvo gauti kristalizuojant iš tirpalo.



18 pav. Junginio 2 DSK termogramos. Kaitinimo greitis $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Junginys 4 parodė šiek tiek kitokią elgesį DSK eksperimentų metu. Medžiagos termogramos pateikiamos 19 paveiksle.



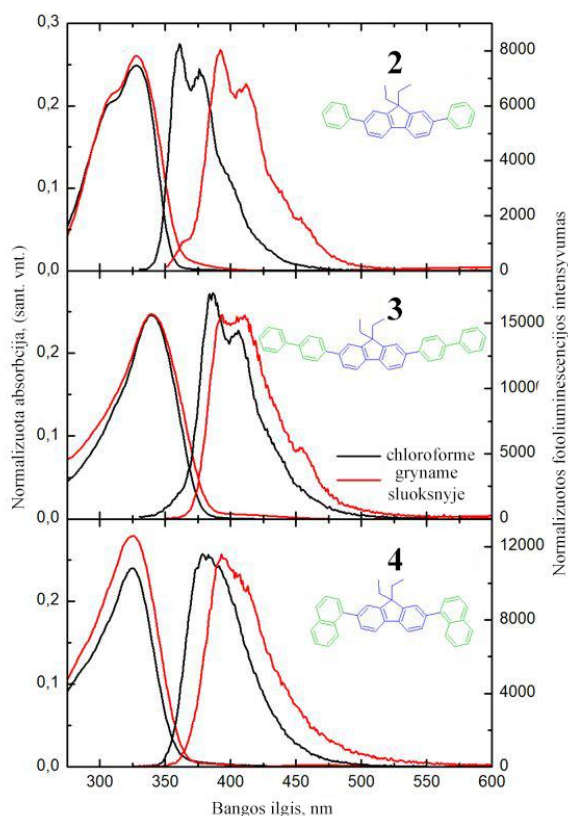
19 pav. Junginio 4 DSK termogramos. Kaitinimo greitis $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Kaitinant kristalinį mėginį 4, endoterminis lydymosi pikas buvo fiksuotas 170°C temperatūroje. Po to medžiaga greitai kristalizavosi, esant 178°C temperatūrai, tam kad susidarytų nauja kristalinė modifikacija, kuri lydosi esant 204°C temperatūrai. Junginį atšaldžius, susidarė amorfinė medžiaga, su 72°C siekiančia T_s , taip pat turinti kristalinę dalį, kuri lydosi endotermiškai, esant 204°C temperatūrai. Atliekant analizę pastebėta, kad darinių 2–4 šiluminiai perėjimai priklauso nuo

arilfragmentų pobūdžio. Pavyzdžiui, difenilpakeistas darinys **2** rodo stiprų kristalizacijos pobūdį ir turi mažą T_s (31 °C), o **3** junginys su standžiais bifenilfragmentais sudaro stabilią amorfinę medžiagą, kurios T_s yra 74 °C. Svarbu paminėti, kad visų tikslinių junginių stiklėjimo temperatūros yra žemos, tačiau amorfinių sluoksnių kokybė yra tinkama optiniams eksperimentams.

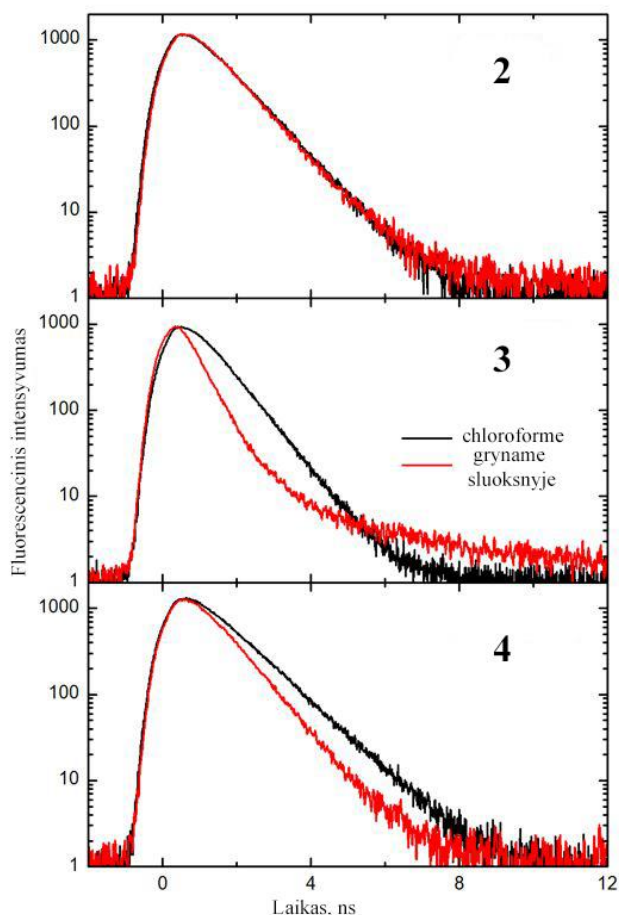
Diariljunginių absorbcijos ir fotoluminescencijos spektrai chloroforme ir grynuose sluoksniuose pateikiami 20 paveiksle. 2,7-diaril-9,9-dietilfluorenai turi absorbcijos spektrą su stipria absorbcijos juosta, o vibracinė struktūros juosta yra 260–340 nm srityje, kuri turėtų būti priskirta $\pi \rightarrow \pi^*$ fluoreno šerdies perėjimams. **3** junginio 4-bifenilpakaitas šiek tiek pakeitė raudoną spektrą 6–10 nm. Svarbu paminėti, kad keli **3** ir **4** junginių konformeriai skatina nehomogeniško medžiagos pasiskirstymo juostose sąlygas. Absorbcijos spektrai šiuo atveju yra tik siauresni ir neturi reikšmingos vibroninės struktūros.

Grynų sluoksnių, suformuotų iš **2–4** junginių, absorbcijos spektrai yra panašūs į tirpalų. Raudonos spalvos poslinkis, atsižvelgiant į pakaitalų dydį, gali būti susijęs su sluoksnių nehomogenišku. Visi ištirti junginiai skleidžia mėlyno spektro dalį. **2** ir **3** darinių fluorescenciniuose spektruose yra vibroninių juostų, o **4** darinio spektre tokių juostų praktiškai nėra ir vykta tik nereikšmingas pusės pločio padidėjimas. Lyginant su tirpalais, visų grynų sluoksnių raudona fluorescencijos juostos smailė yra pasistūmėjusi keliais nm. Tai yra būdinga kondensuotai būsenai, kai chromoforai kaupiasi ir dimerizuojasi. **2** darinio atveju plėvėles fluorescencijos spektras taip pat turi silpną molekulinės fluorescencijos juostą esant 365 nm.



20 pav. Junginių **2-4** chloroforme ir grynuose sluoksniuose absorbcijos spektrai

21 paveiksle pateikiama tikslinių junginių fluorescencijos kinetika, sužadinus molekulinės absorbcijos juostą 300 nm bangos ilgiu.



21 pav. Junginių 2-4 fluorescencijos chloroforme ir grynuose sluoksniuose kinetika

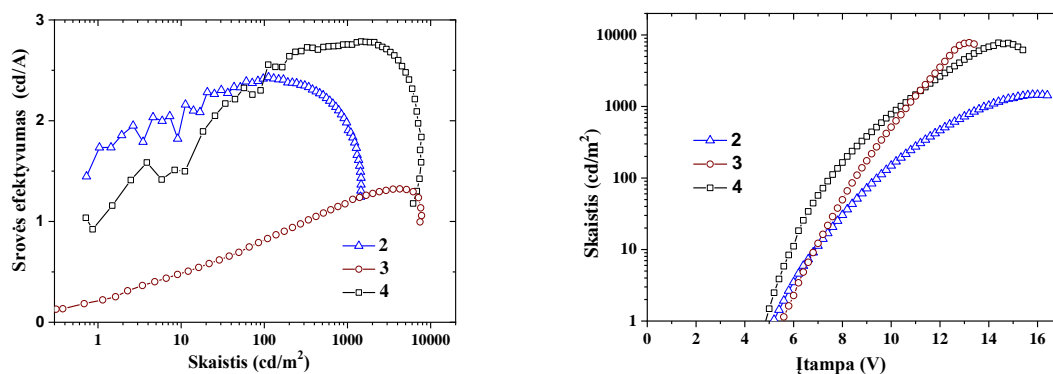
Apibendrintos fotofizikinės savybės pateiktos 1 lentelėje, kurioje pateikiami absorbcijos maksimumai, taip pat emisinės juostos (λ_{abs} , λ_{em}), Stokso poslinkis ($(\Delta\lambda, \Delta\nu)$), liumenescencijos trukmė (τ_{ave}) dviejų eksponentų modelyje (τ_1, τ_2). Stokso poslinkis $\Delta\lambda$ yra ribojamas 43 ± 10 nm ($2800\text{--}4750$ cm^{-1}) intervale tirpalams ir 60 ± 10 nm ($4030\text{--}5410$ cm^{-1}) grynomis plėvelėms. Svarbu paminėti, kad visų tirpalų fluorescencijos kinetika yra vienksoponentinio tipo.

1 lentelė. Apibendrintos junginių 2-4 fotofizikinės savybės

	2 junginys chloroforme	3 junginys chloroforme	4 junginys chloroforme	2 junginys gryname sluoksnyje	3 junginys gryname sluoksnyje	4 junginys gryname sluoksnyje
λ_{abs} , nm	308, 328	314, 340	304, 325	308, 328	314, 340	304, 325
λ_{em} , nm	360, 377	386, 405	378, 392	365, 392, 412	392, 410	394, 410
$\Delta\lambda$, nm	32	46	53	64	52	69
$\Delta\nu$, cm^{-1}	2790	3570	4750	4980	4030	5410
τ_{ave} , ns	0.75	0.65	0.87	0.82	0.61	0.73
τ_1 , ns (%)	0.7	0.65	0.87	0.8 (92%)	0.45 (90%)	0.7 (96%)
τ_2 , ns (%)	-	-	-	1.1 (8%)	2.0 (10%)	1.4 (4%)

Tiksliniai junginiai 2–4 buvo išbandyti dvisluoksniuose OLED prietaisuose kaip skyles pernešančios medžiagos. Elektroluminescenciniai OLED prietaisai buvo pagaminti ant stiklo pagrindo, anodu buvo parinktas plonas ITO sluoksnis. Prietaiso formavime emiteriu buvo naudotas elektroluminescencinis / elektronus pernešantis Alq₃ sluoksnis. Katodas buvo sudarytas iš Al ir

elektronus injektuojančio LiF sluoksnio. Bendra prietaisų struktūra: ITO (125 nm) / **2**, **3** arba **4** (25 nm) / Alq₃ (100 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm). Suformuotiems prietaisams įjungus teigiamą įtampą, buvo pastebėta ryškiai žalia Alq₃ sluoksnio elektroluminescencija, kai emisijos maksimumas yra ties 520 nm. Šis pastebėjimas patvirtino, kad **2–4** medžiagų skyles pernešančiuose sluoksniuose teigiamų krūvių mobilumo pakanka efektyviai krūvininkų rekombinacijai, vykstančiai Alq₃ emiterio sluoksnyje. 22 paveiksle pateiktos gautų OLED prietaisų charakteristikos: srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio ir skaisčio priklausomybė nuo įtampos.

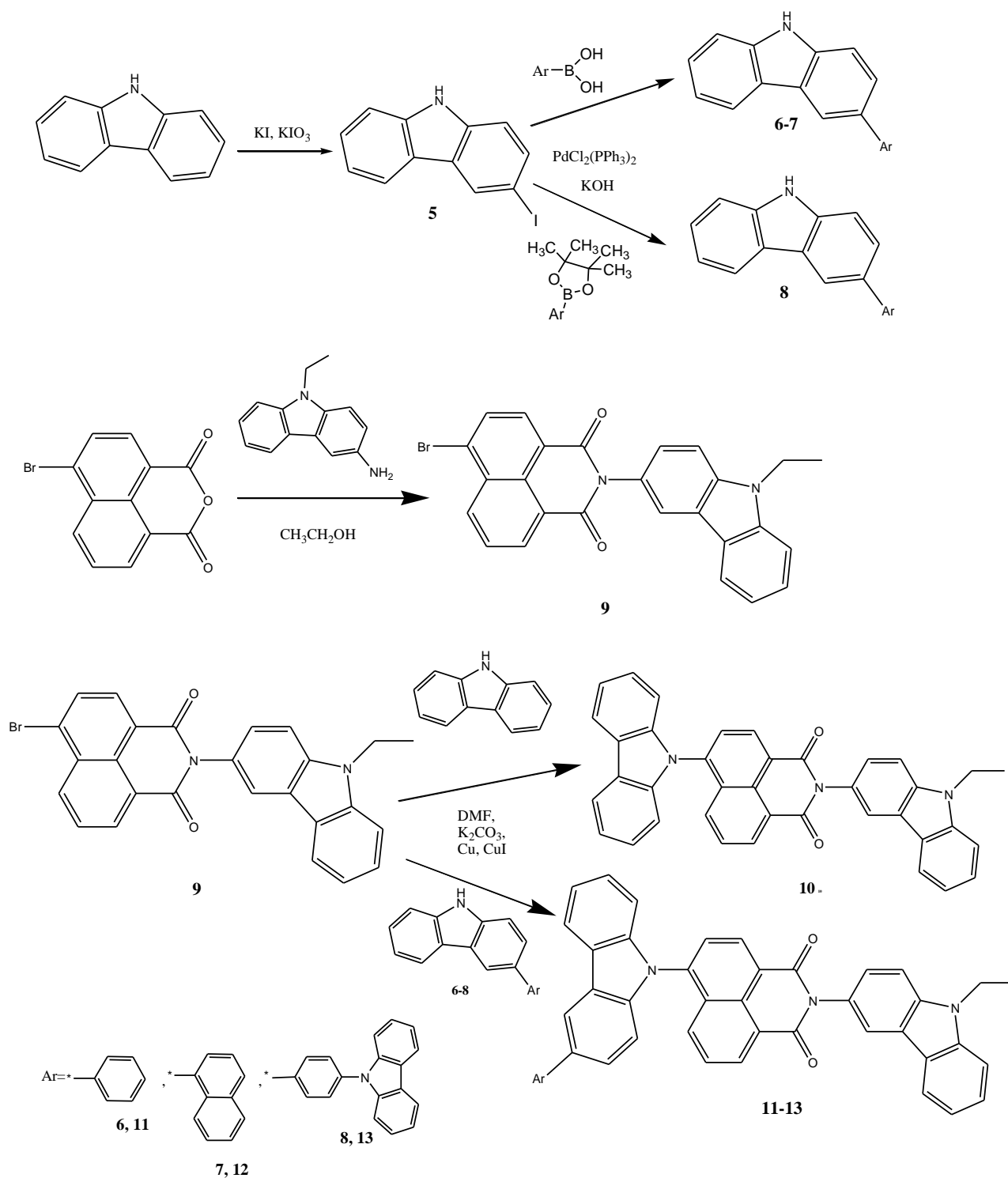


22 pav. OLED prietaisų: ITO/**2,3** arba **4**/Alq₃/LiF/Al charakteristikos

Tiriamų prietaisų įjungimo įtampos buvo 4,6–5,0 V, srovės efektyvumai buvo 1,3–2,8 cd/A, o maksimalus skaistis gautas 1460–7780 cd/m² (esant 13–16 V įtampai). Geriausias bendras efektyvumas nustatytas OLED prietaisui, kai skylių transportavimui parinktas **4** junginys. Prietaiso įjungimo įtampa buvo 4,6 V, skaistis viršijo 7760 cd/m², o maksimalus srovės efektyvumas pasiekė 2,8 cd/A. Rezultatai gauti pakankamai perspektyvūs, nes, lyginant su literatūroje aprašytais panašiais Alq₃ naudojančiais dvisluksniais OLED prietaisais, skaistis juose buvo pasiektas tik virš 300 cd/m², esant 7 V įtampai. Šios OLED prietaisų charakteristikos buvo nustatytos neoptimizuotuose OLED įrenginiuose, jas būtų galima pagerinti optimizavus sluoksnių storius ar formavimo sąlygas.

2.4.2. Emiterių, turinčių 1,8-naftalimido fragmentą, sintezė ir charakterizavimas

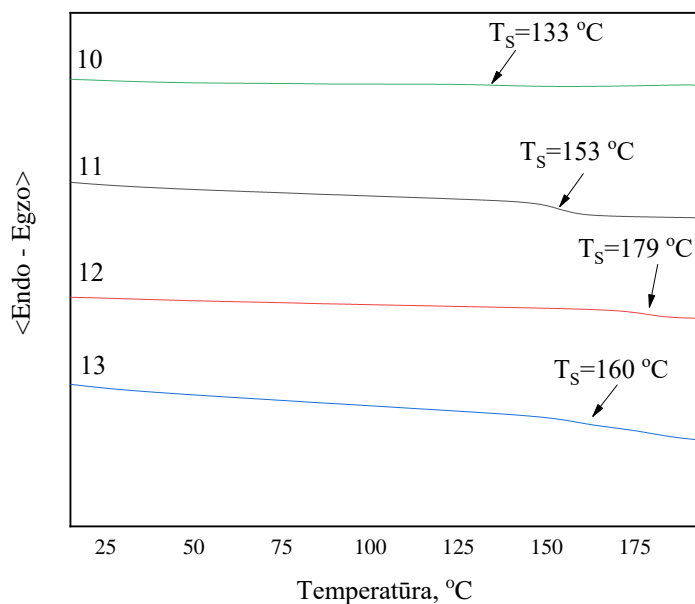
Tikslinių junginių **10–13**, kurie naudojami TADF emiteriais, sintezės schema pateikta 23 paveiksle. Pirmiausia susintetintas 3-jod-9H-karbazolas **5** iš komercinio junginio 9H-karbazolo, vykdant Tucker jodinimo reakciją. Jodintas junginys **5** panaudotas Suzuki reakcijose, kartu naudojant boro rūgštis arba boro pinakolo esterio junginius. Tarpinis junginys **6** buvo pagamintas naudojant 3-jod-9H-karbazolą ir fenilboro rūgštį THF ir degazuoto vandens mišinyje, esant KOH ir PdCl₂(PPh₃)₂ katalizatoriui. Junginiai **7** ir **8** buvo gauti analogiškai, atitinkamai naudojant 3-naftil-1-boro rūgštį ir 9-karbazolil(4-fenil)boro rūgštis pinakolo esterį. Tarpinis junginys – N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-brom-1,8-naftalimidas **9**, kuris reikalingas tikslinių junginių **10–13** gavimui, susintetintas naudojant 4-brom-1,8-naftalimidą, 3-amino-9H-karbazolą ir etanolį. Reakcija vykdoma etanolio virimo temperatūroje. Medžiagos **10–13** buvo gautos vykdant Ulmanno reakciją. Junginys **11** buvo susintetintas naudojant junginius **6** ir **9**, 18-crown-6 katalizatorių ir tirpiklį DMF. Vėliau į reakcijos mišinį įberta K₂CO₃, Cu ir CuI. Kiti junginiai gauti analogiškai. Naujai susintetintų junginių struktūros patvirtintos MS ir BMR spektroskopijos metodais. Rezultatai patvirtino, kad gauti planuoti junginiai. Visi tiksliniai junginiai tirpo įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, pavyzdžiui, acetone ar THF.



23 pav. Emiterių, turinčių 1,8-naftalimido fragmentus, sintezės schema

Terminės medžiagų **10–13** savybės buvo tirtos TGA ir DSK metodais, junginių mėginius kaitinant azoto atmosferoje. Atliekant TGA eksperimentus, buvo tiriamas junginių atsparumas aukštai temperatūrai. Junginių **10-13** temperatūros T_D, kuriose bandiniai praranda 5 % masės, buvo atitinkamai 246 °C, 275 °C, 353 °C ir 366 °C. Nustatyta, kad atspariausias kaitinimui junginys yra **13**. Terminis atsparumas silpnėja, mažėjant aromatiniam fragmentui. Šiuo atveju **10** junginio T_D buvo mažiausia.

Nustačius medžiagų atsparumą aukštomis temperatūroms, buvo atliktas DSK eksperimentas. Termogramos patvirtino, kad susintetintas junginys **10** yra amorfinė medžiaga, o junginiai **11–13** po sintezės gauti kaip kristalinės medžiagos. Kaitinant antrą kartą atvėsintą amorfinį darinį **10** T_s buvo fiksuojama prie 133 °C. Signalai dėl lydymosi ir kristalizacijos nebuvo fiksuojami. Likusieji junginiai **11** ir **13** antro kaitinimo metu pademonstravo panašias savybes. Medžiagas atvėsinus ir kaitinant antrą kartą, jos buvo amorfinėmis, o T_s vertės siekė atitinkamai 153 °C ir 160 °C. Naftilfragmentą turintis junginys **12** pademonstravo aukštesnę T_s , kuri siekė net 179 °C. DSK rezultatai gauti antrojo kaitinimo metu pateikti 24 paveiksle.



24 pav. Junginių **10–13** DSK rezultatai, gauti antrojo kaitinimo metu

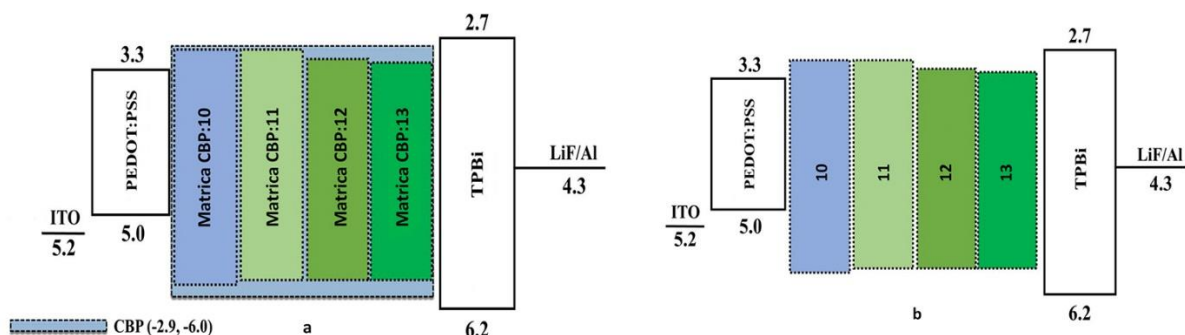
Naudojant aparatą, skirtą išmatuoti lydymosi temperatūras, buvo nustatytos $T_{lyd.}$, esant 2 °C /min kaitinimo greičiui. Visi gauti terminių savybių rezultatai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Junginių **10-13** terminės savybės

Junginys	T_D , °C	T_s , °C	$T_{lyd.}$, °C
10	246	133	-
11	275	153	185
12	353	179	191
13	366	160	205

Junginių kaip emiterių efektyvumui nustatymui juos pritaikant TADF OLED prietaisuose, buvo suformuoti prietaisų prototipai. Visi susintetinti dariniai buvo panaudoti prietaisuose. 25 paveiksle pateiktos OLED prietaisų, kuriuose emisiniame sluoksnyje naudojami junginių **10–13** emiteriai su komercine matrica (a) arba tik grynas emiteris (b), sandaros. Prototipai pradėti formuoti ant ITO anodo, esančio ant stiklinio pagrindo, ir ant jo suformuoto 35 nm skylių injekcijos sluoksnio iš PEDOT:PPS. 20 nm storio emisinis sluoksnis buvo sudarytas iš CBP matricos ir joje disperguoto vieno iš emiterių **10–13** arba tik emiterio. Elektronus pernešantis sluoksnis suformuotas iš 40 nm TPBi sluoksnio. Prietaisas užbaigtas formuojant 1 nm storio LiF sluoksnį elektronų injekcijai ir 200

nm storio Al katodą. Iš viso buvo pagaminta 16 OLED prototipų, su kiekvienu emiteriu pagaminant po keturis prietaisus, kurių emisiniame sluoksnyje buvo 5 %, 7,5 %, 10 % masės disperguoto emiterio CBP matricoje ir po vieną prietaisą, kai emiteris sudaro 100 % emisinio sluoksnio.



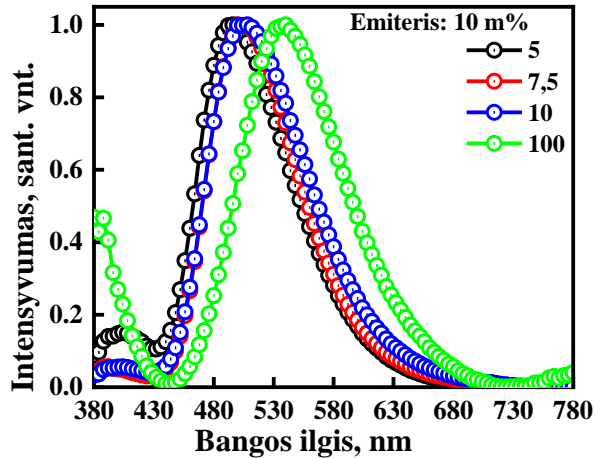
25 pav. OLED prietaisų, kuriuose emisiniame sluoksnyje naudojami junginių **10–13** emiteriai su komercine matrica (a) arba 100 % emiteris (b), sandaros

3 lentelėje pateiktos pagrindinės charakteristikos – CE, PE, EQE, maksimalus skaitis ir CIE koordinatės, kurios gautos emiteriu naudojantis **10** junginį. Geriausias bendras efektyvumas nustatytas prietaisui, kurio emisiniame sluoksnyje buvo disperguota 7,5 % emiterio. Maksimalios PE, CE ir EQE vertės atitinkamai gautos 10,9 lm/W, 12,2 cd/A ir 1,03 %, o maksimalus skaitis buvo 2007 cd/m². Esant apšvietimui reikalingam skaisčiui 1000 cd/m², šis prototipas buvo taip pat pranašiausias, tačiau pagrindinės charakteristikos žymiai sumažėjo. Prietaiso su disperguotu 7,5 % emiteriu maksimalus EQE gautas mažesnis nei prietaisų su 5 % ir 10 % emiteriais, kurių EQE siekė 1,14 %. Visgi, šie du prietaisai nėra labai efektyvūs, nes jų PE, CE ir maksimalus skaitis yra žymiai mažesni nei prototipo su 7,5 % emiterio.

3 lentelė. Organinių šviestukų su emiteriu **10** charakteristikos

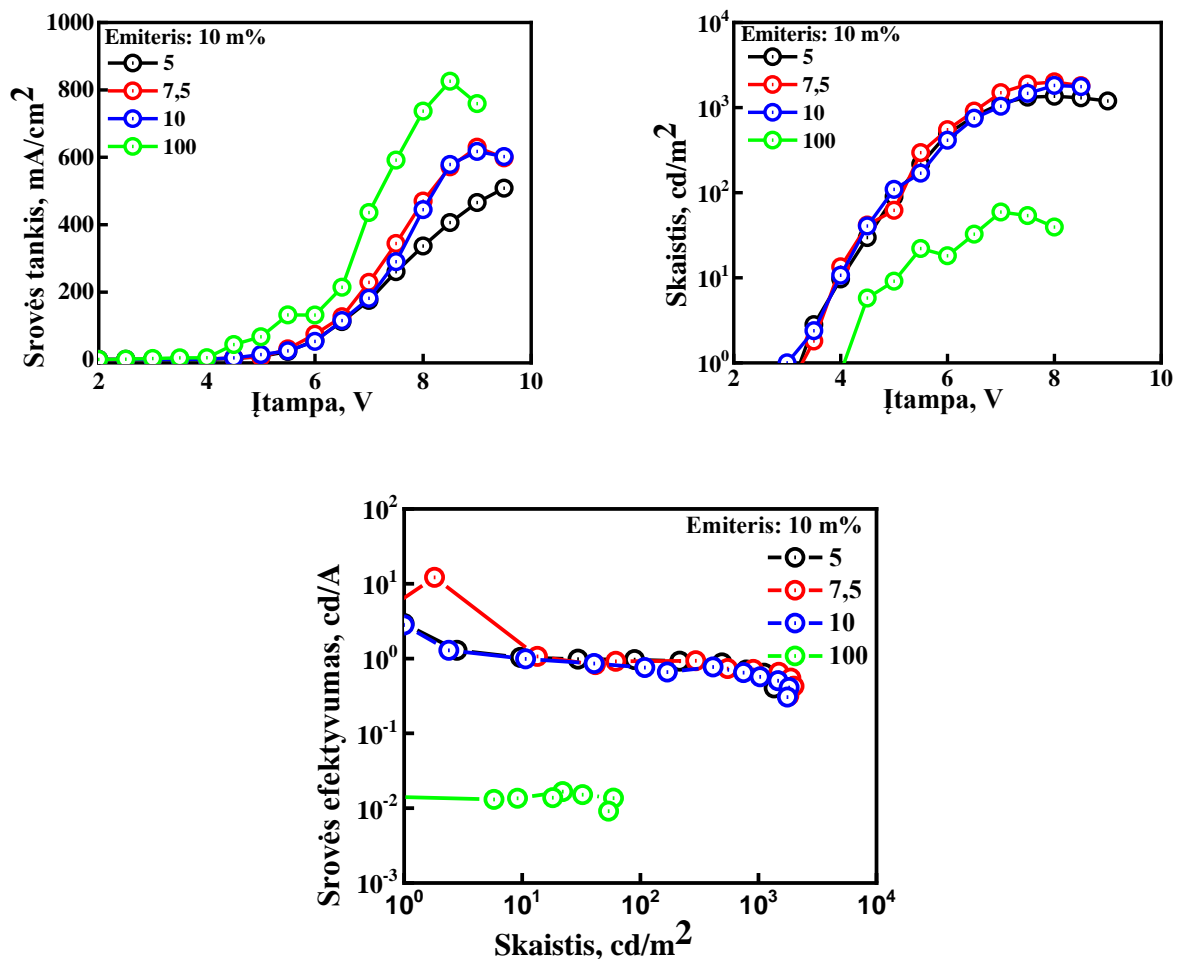
Emiteris	m%	PE (lm/W)	CE (cd/A)	EQE (%)	CIE1931 koordinatės	Maksimalus skaitis (cd/m ²)
		@ 1000 cd/m ² ir maksimali vertė			@ 1000 cd/m ²	
10	5	0,3 / 3	0,7 / 2,9	0,3 / 1,14	(0,21; 0,36)	1359
	7,5	0,3 / 10,9	0,7 / 12,2	0,3 / 1,03	(0,21; 0,43)	2007
	10	0,3 / 2,9	0,6 / 2,8	0,22 / 1,14	(0,22; 0,42)	1823
	100	-	-	-	-	59

Iš CIE1931 spalvos koordinatčių matyti, kad disperguoto emiterio procentinė dalis turi įtakos skleidžiamos šviesos spalvai. Prietaiso iš gryno emiterio emisinio sluoksnio CIE1931 koordinatės buvo nenustatytos dėl silpnos emisijos. Mažinant emiterio koncentraciją ir ją disperguojant matricoje, gauta, kad esant 10 % emiterio prototipas skleidžia šviesiai mėlyną šviesą. Koncentraciją sumažinus iki 5 %, prietaisas skleidė melsvai žalios spalvos šviesą. Skleidžiamų prietaisuose elektromagnetinių bangų poslinkius galima pastebėti 26 paveiksle.



26 pav. Organinių šviestukų, turinčių skirtingą emiterio 10 koncentraciją, elektroluminescencijos spektrai

Apibendrintos aprašytų prietaisų charakteristikos: srovės tankio priklausomybė nuo įtampos, skaisčio priklausomybė nuo įtampos ir srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio pateiktos 27 paveiksle.



27 pav. Organinių šviestukų su emiteriu 10 charakteristikos

Stebint srovės tankio priklausomybę nuo įtampos galima teigti, kad didėjant įtampai, srovės tankis taip pat didėja. Nustatyta, kad didžiausias srovės tankis yra naudojant prototipą su 100 % emiteriu, o mažiausias – naudojant organinį šviestuką su 5 % emiterio. Prietaisų, turinčių emisinių sluoksnį su 10

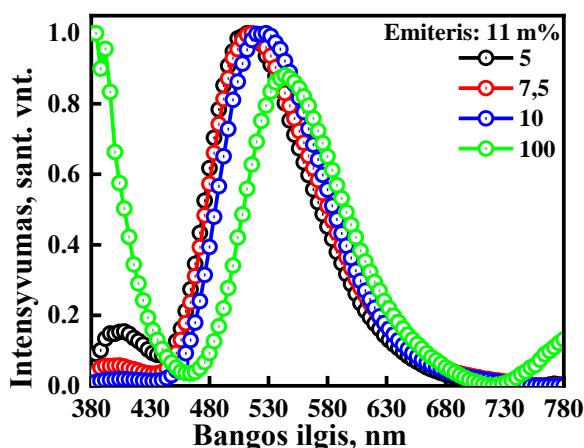
emiteriu ir komercine matrica, įjungimo įtampos buvo apie 3,9–5 V, maksimalus CE 2,8–12,2 cd/A, o didžiausias skaitis siekė 1359–2007 cd/m².

Lyginant su **10** emiteriu, **11** emiterio prietaisuose bendrosios efektyvumo vertės gautos šiek tiek kitokios. 4 lentelėje pateiktos apibendrintos pagrindinės charakteristikos – CE, PE, EQE, maksimalus skaitis ir CIE koordinatės, kurios gautos emiteriu parinkus **11** junginį. Esant 7,5 % **11** emiterio emisiniame sluoksnyje, gautos geriausios maksimalios PE ir CE vertės, atitinkamai 7,5 lm/W ir 7,2 cd/A, tačiau maksimalus EQE siekė 2,14 % ir tai nėra didžiausia vertė, kuri gauta naudojant šį emiterį prietaisuose. Didžiausia EQE vertė gauta esant 10 % emiterio masės daliai ir ji siekė 2,80 %. Esant 5 % ir 10 % masės dalims, PE ir CE vertės gautos panašios, tačiau naudojant emiterį su 5 % masės dalimi, maksimali EQE vertė gauta mažiausia, kuri siekė tik 1,58 %. Didžiausias maksimalus skaitis pasiektas prietaise, kurio emisiniame sluoksnyje buvo 10 % emiterio komercinėje matricoje, ir siekė 2879 cd/m². Apšvietimo technologijoje reikalingam 1000 cd/m² skaisčiui: PE, CE ir EQE vertės visų prototipų buvo panašios.

4 lentelė. Organinių šviestukų su emiteriu **11** charakteristikos

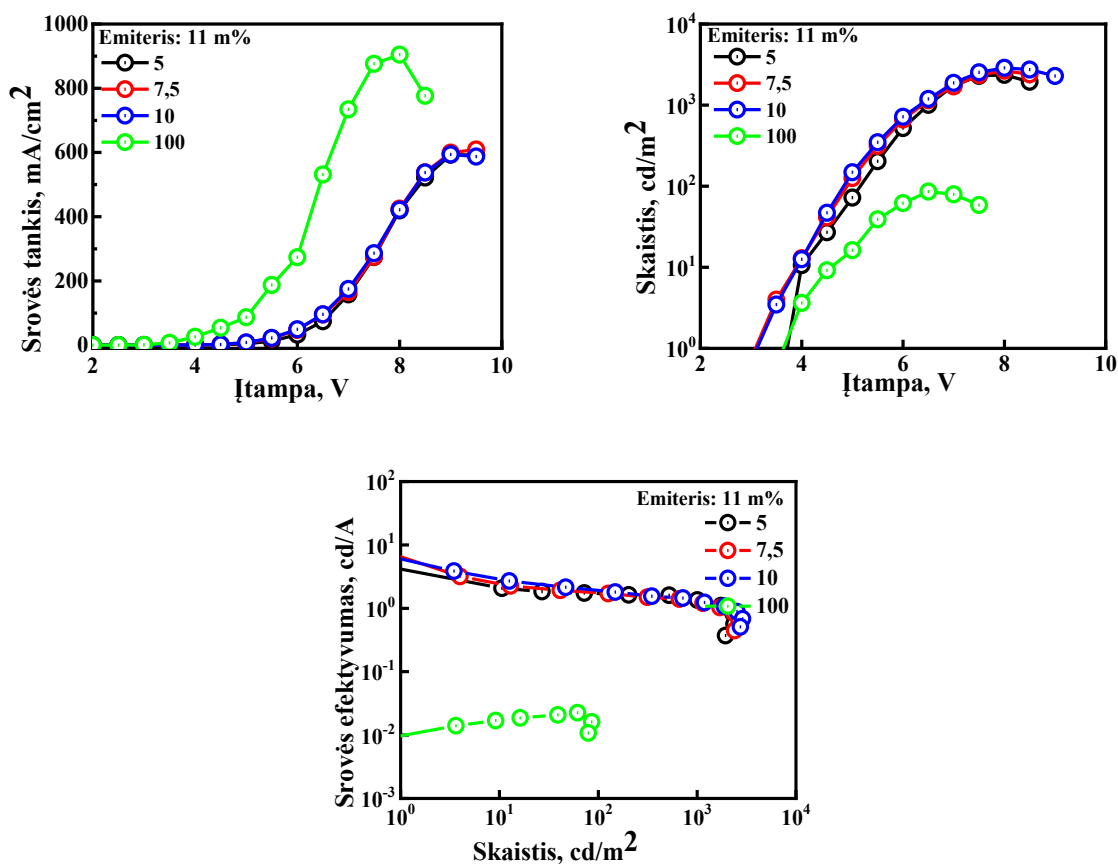
Emiteris	m%	PE (lm/W)	CE (cd/A)	EQE (%)	CIE1931 koordinatės	Maksimalus skaitis (cd/m ²)
		@ 1000 cd/m ² ir maksimali vertė			@ 1000 cd/m ²	
11	5	0,7 / 6,2	1,4 / 6,9	0,46 / 1,58	(0,24; 0,45)	2364
	7,5	0,6 / 7,5	1,3 / 7,2	0,51 / 2,14	(0,26; 0,49)	2655
	10	0,7 / 6,8	1,3 / 6,5	0,46 / 2,80	(0,28; 0,51)	2879
	100	-	-	-	-	84

Pagal spalvines koordinates galima matyti, kad koordinatė x ir y vertės didėja, didėjant emiterio masės daliai emisiniame sluoksnyje. Prietaisuose, naudojant matricą ir mažinant emiterio kiekį, sklaidžiama šviesa pakito nuo ryškiai žalios spalvos iki žalsvai mėlynos spalvos. Skleidžiamos šviesos poslinkį galima stebėti 28 paveiksle pavaizduotuose prietaisų elektroluminescencijos spektruose.



28 pav. Organinių šviestukų, turinčių skirtingą emiterio **11** koncentraciją, elektroluminescencijos spektrai

Apibendrintos prietaisų charakteristikos: srovės tankio priklausomybė nuo įtampos, skaisčio priklausomybė nuo įtampos ir srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio pateiktos 29 paveiksle. Prietaisų su **11** emiteriu išjungimo įtampos buvo 3,8–4,3 V, maksimalios CE vertės siekė 6,5–7,2 cd/A, o maksimalaus skaisčio vertės gautos 2364–2879 cd/m².



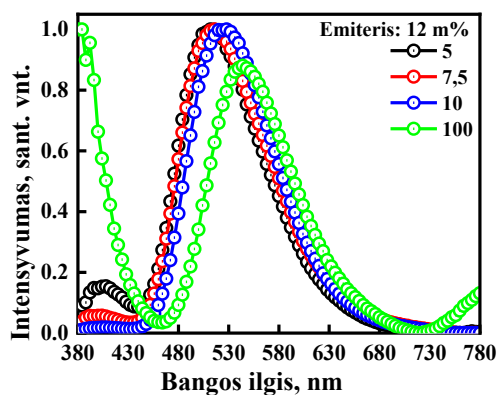
29 pav. Organinių šviestukų su emiteriu **11** charakteristikos

Prietaisų, kurių emisinis sluoksnis sudarytas iš komercinės matricos ir joje skirtingais kiekiais disperguoto emiterio **12**, pagrindinės charakteristikos pateiktos 5 lentelėje. Iš pateiktų duomenų matyti, kad geriausias bendrasis efektyvumas buvo gautas emisiniame sluoksnyje dispergavus 7,5 % **12** emiterio. Prototipo PE, CE ir EQE maksimalios vertės pasiekė atitinkamai 7,5 lm/W, 7,2 cd/A ir 0,8 %, o maksimalus skaistis viršijo 2655 cd/m². Prietaiso, kurio matricoje buvo disperguoti 5 % emiterio, EQE siekė 1,65 %, tačiau kitų efektyvumų vertės gautos mažesnės. Esant 1000 cd/m² skaisčiui, kuris reikalingas apšvietimo technologijoje, prietaisas su 7,5 % emiterio buvo efektyviausias, nors efektyvumai prie didelio skaisčio labai sumažėjo, pavyzdžiui, CE vertė sumažėjo net apie 80 %.

5 lentelė. Organinių šviestukų su emiteriu **12** charakteristikos

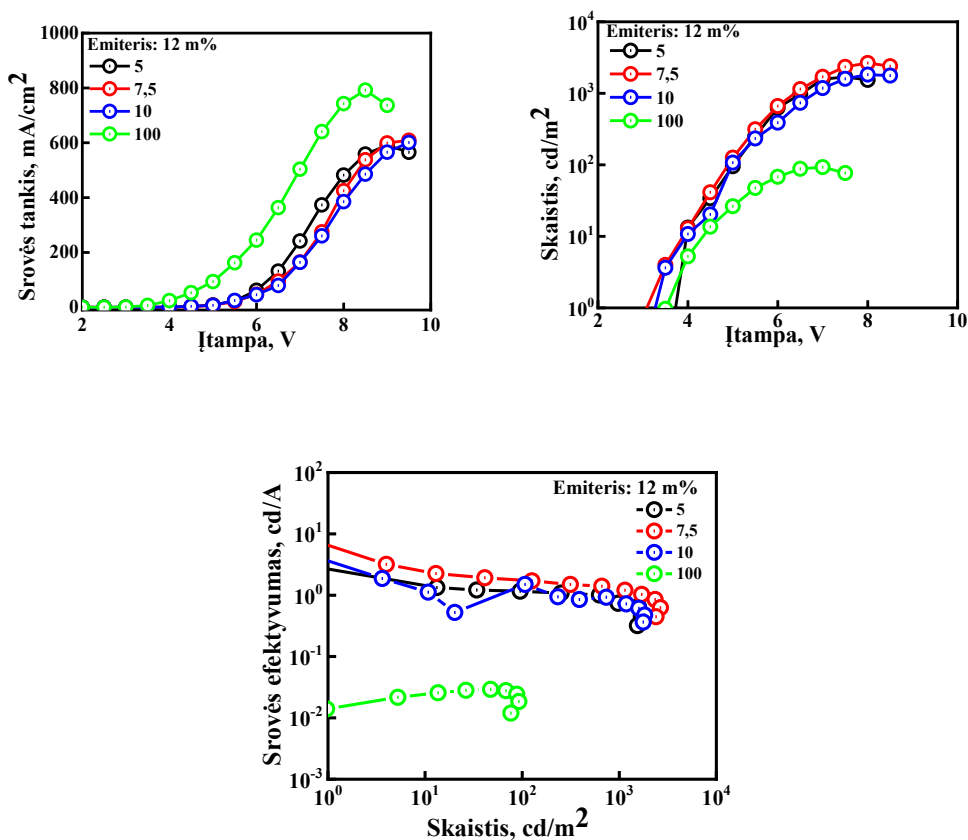
Emiteris	m%	PE (lm/W)	CE (cd/A)	EQE (%)	CIE1931 koordinatės	Maksimalus skaistis (cd/m ²)
		@ 1000 cd/m ² ir maksimali vertė			@ 1000 cd/m ²	
12	5	0,4 / 4,2	0,7 / 4,6	0,35 / 1,65	(0,23; 0,41)	1687
	7,5	0,6 / 7,5	1,3 / 7,2	0,32 / 0,8	(0,24; 0,45)	2655
	10	0,4 / 6,9	0,8 / 6,7	0,27 / 0,9	(0,28; 0,51)	1827
	100	-	-	-	-	93

Iš spalvinių koordinacių matyti, kad, didėjant emiterio masės daliai, didėja x ir y koordinatės. Spalva, mažinant emiterio masės dalį, kito nuo ryškiai žalios iki šviesiai žalios spalvos šviesos. Skleidžiamos šviesos poslinkį galima stebėti 30 paveiksle pavaizduotuose elektroluminescencijos spektruose.



30 pav. Organinių šviestukų, turinčių skirtingą emiterio **12** koncentraciją, elektroluminescencijos spektrai

Apibendrintos prietaisų charakteristikos: srovės tankio priklausomybė nuo įtampos, skaisčio priklausomybė nuo įtampos ir srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio pateiktos 31 paveiksle. Prietaisų su **12** emiteriu įsijungimo įtampos buvo 3,8–4,3 V, maksimalios CE vertės siekė 4,6–7,2 cd/A, o maksimalaus skaisčio vertės išsidėstė srityje 1687–2655 cd/m².



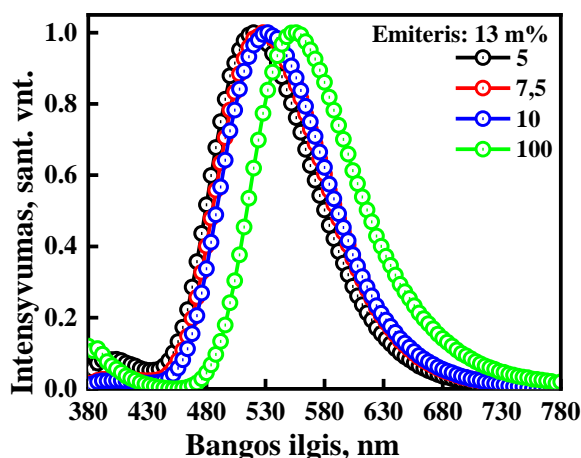
31 pav. Organinių šviestukų su emiteriu **12** charakteristikos

Prietaisų, kurių emisinis sluoksnis sudarytas iš komercinės matricos ir joje skirtingais kiekiais disperguoto emiterio **13**, pagrindinės charakteristikos pateiktos 6 lentelėje. Išbandžius prietaisus su **13** emiteriu, nustatyta, kad geriausios bendros charakteristikos būdingos sudarant emisinį sluoksnį iš matricos ir joje disperguoto emiterio **13**, kurio masės dalis yra 7,5 %. PE, CE ir EQE maksimalios vertės atitinkamai gautos 9 lm/W, 10 cd/A ir 2,39 %. Esant 5 % masės daliai, maksimalus EQE gautas 3,3 %, kuris yra didesnis nei prietaiso su 7,5 % masės dalies emiteriu, tačiau CE ir PE vertės gautos mažesnės. Iš lentelėje pateiktų duomenų galima pastebėti, kad didinant emiterio masės dalį PE vertė didėja, todėl esant 10 % masės daliai nustatytas 9,3 lm/W PE.

6 lentelė. Organinių šviestukų su emiteriu **13** charakteristikos

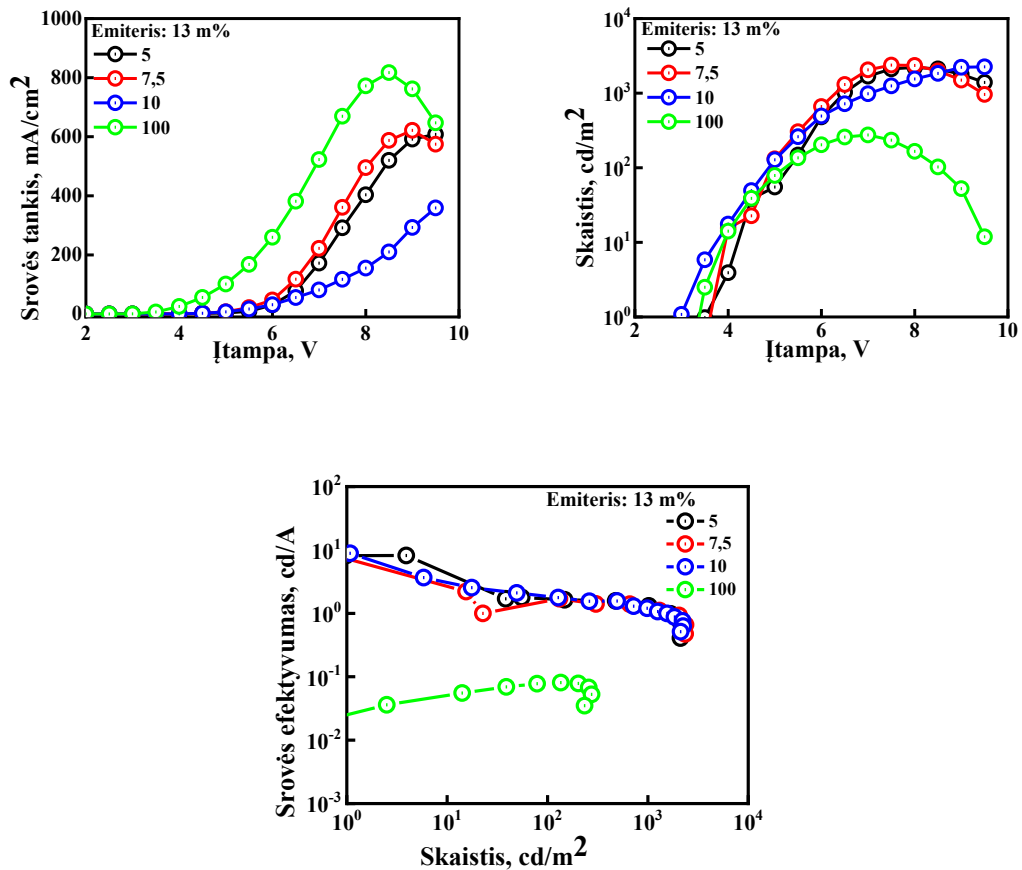
Emiteris	m%	PE (lm/W)	CE (cd/A)	EQE (%)	CIE1931 koordinatės	Maksimalus skaitis (cd/m ²)
		@ 1000 cd/m ² ir maksimali vertė			@ 1000 cd/m ²	
13	5	0,6 / 7,7	1,3 / 7,9	0,47 / 3,3	(0,26; 0,46)	2212
	7,5	0,6 / 9,0	1,2 / 10,0	0,45 / 2,39	(0,28; 0,49)	2377
	10	0,5 / 9,3	1,2 / 8,8	0,44 / 2,9	(0,29; 0,51)	2253
	100	-	-	-	-	477

Iš spalvinių koordinacių matyti, kad emiterio procentinė masės dalis turi įtakos skleidžiamai šviesai. Spalva, mažinant emiterio masės dalį, kito nuo ryškiai žalios iki šviesiai žalios šviesos. Skleidžiamos šviesos poslinkį galima stebėti 32 paveiksle pavaizduotuose elektroluminescencijos spektruose.



32 pav. Organinių šviestukų, turinčių skirtingą emiterio **13** koncentraciją, elektroluminescencijos spektrai

Apibendrintos prietaisų charakteristikos: srovės tankio priklausomybė nuo įtampos, skaisčio priklausomybė nuo įtampos ir srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio pateiktos 33 paveiksle. Prototipų įsijungimo įtampos buvo 3,8–4,3 V, CE atitinkamai siekė 7,9–10 cd/A, o maksimalaus skaisčio vertės išsidėstė srityje 477–2377 cd/m².



33 pav. Organinių švietukų su emiteriu 13 charakteristikos

Apibendrinant, galima pažymėti, kad geriausiomis savybėmis pasižymėjo prietaisai turintys 7,5 % emiterio disperguoto matricioje. Prasčiausias savybės pademonstravo prietaisai, emisiniame sluoksnyje turintys gryną emiterį be matricios. Geriausiai iš visų pasižymėjo įrenginys, kurio emisiniame sluoksnyje buvo disperguota 7,5 % 13 emiterio. Prietaisas pademonstravo 10 cd/A srovės, 9 lm/W energinį ir 2,39 % išorinį kvantinį efektyvumą. Didesnis EQE buvo gautas panaudojus 5 % 13 emiterio emisiniame sluoksnyje, jis siekė 3,3 %, tačiau kitos emisijos savybės buvo gautos prastesnės.

3. Rekomendacijos

34 paveiksle pavaizduota principinė 1,8-naftalimido fragmentą turinčių junginių gamybos technologinė schema. Gamyba susideda iš 4 stadijų, procesas yra periodinis, todėl pradinės medžiagos ir kiti sintezei reikalingi junginiai, taip pat tarpiniai junginiai yra pakraunami rankiniu būdu. Gamybos schema yra tinkama visų eksperimento metu susintetintų emiterių gamyboje, keičiant žaliavų santykinius kiekius, kurie priklauso nuo sintetamos medžiagos.

Pirmoji sintezės reakcija vykdoma į reaktorių R1 beriant 9H-karbazolą iš talpyklos T1 ir pilant reikiamą kiekį acto rūgšties iš talpyklos T4. Mišinys šildomas alyva, cirkuliuojančia reaktoriaus apvalkale, maišomas ir tirpinamas. Ištirpus 9H-karbazolui, į reaktorių tiekiamas KI ir KIO₃ iš talpyklų T2 ir T3. Reakcijai pasibaigus, gautas 9H-jodkarbazolas yra tirpale. Tirpalas išleidžiamas iš reaktoriaus ir siurbliu tiekiamas per filtrą F1, kuriame mišinys atskiriamas nuo neorganinių medžiagų. Organinis tirpalas yra koncentruojamas, o tirpiklis (acto rūgštis) nukreipiamas regeneravimui ir siurbliu gražinamas į talpyklą T4. Gautas koncentruotas tirpalas kristalinamas kristalizatoriuje KR1, perkristalinimui pasirenkamas izopropanolis, jis tiekiamas iš T5 talpyklos. Po kristalinimo susidarę kristalai filtruojami filtru F2, o izopropanolis siurbliu gražinamas į T5 talpyklą. Tarpinio produkto TP1 kristalai džiovinami vakuuminėje džiovykloje D1 ir po to tiekiami į talpyklą T6.

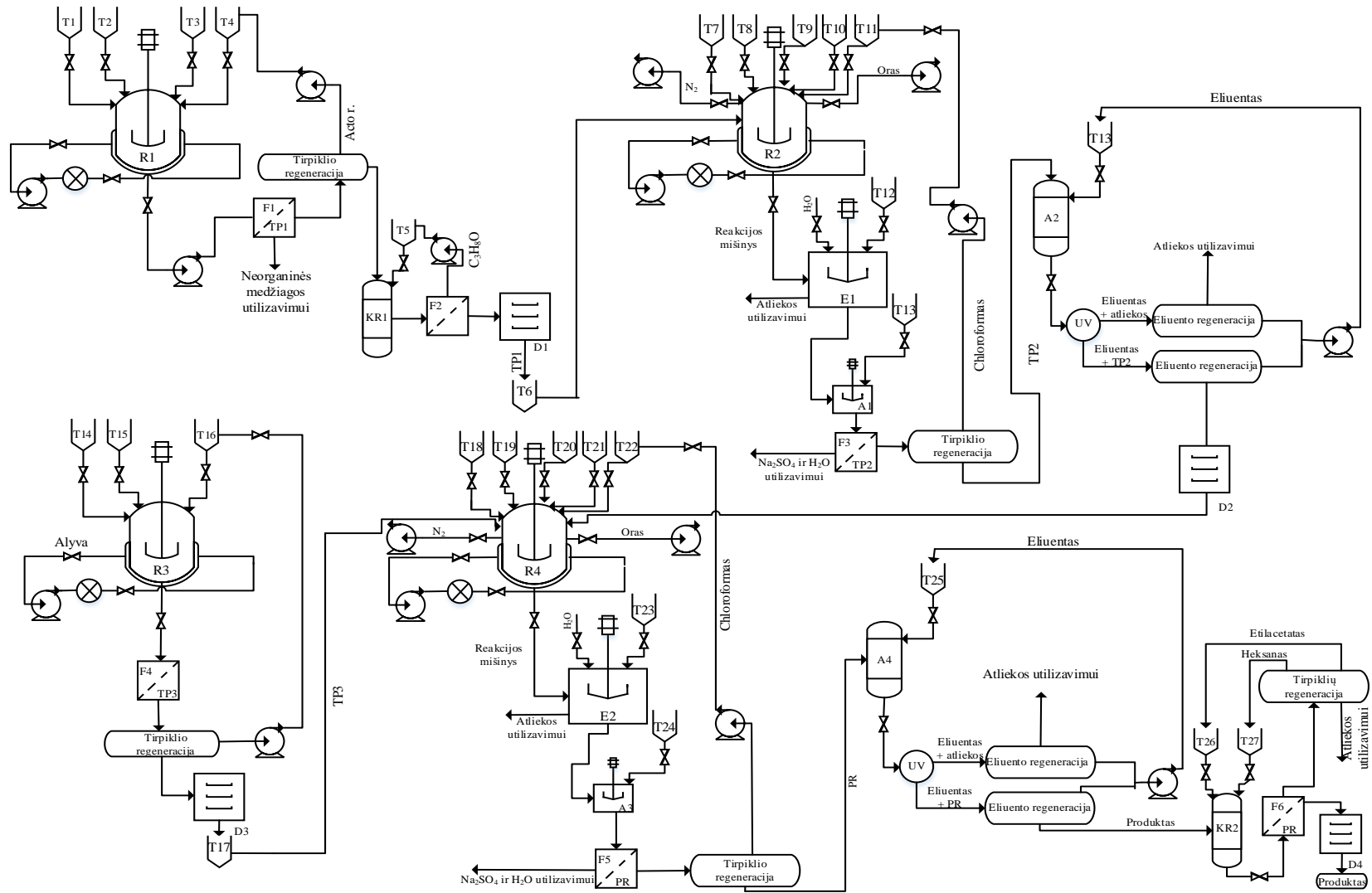
Antroji sintezės reakcija vykdoma į reaktorių R2 pakraunant medžiagą TP1 iš talpyklos T6, kristalizatorių PdCl₂(PPh₃)₂ iš talpyklos T7, KOH iš talpyklos T8 ir pasirinktą boro rūgšties arba boro rūgšties pinakolo esterio darinį iš talpyklos T9, priklausomai nuo to, koks galutinis produktas. Oras iš reaktoriaus pašalinamas siurbliu, talpa užildoma azotu, kuris taip pat tiekiamas siurbliu. Mišinys tirpinamas, į reaktorių R2 tiekiant tetrahidrofuraną ir degazuotą vandenį iš talpyklos T10. Reaktoriuje įjungiami maišyklė, reakcijos indas šildomas alyva, cirkuliuojančia reaktoriaus apvalkale. Gaunamas tarpinis produktas TP2, skirtas tikslinio junginio gavimui. Reakcijai pasibaigus, į reaktorių R2 tiekiamas chloroformas iš talpyklos T11, taip ištirpinami reaktoriuje susidarę organiniai kristalai. Reakcijos mišinys išplaunamas iš reaktoriaus ir tiekiamas į ekstrahatorių E1. Šiame įrenginyje tiekiamas vanduo ir NaCl iš talpyklos T12, tam kad organinės ir neorganinės medžiagos persiskirtų sluoksniu. Organinis tirpalas išleidžiamas į adsorberį A1, o vandeninės atliekos išleidžiamos vamzdynu utilizavimui. TP2 medžiagos tirpalas atskiriamas nuo likutinio vandens naudojant bevandenį Na₂SO₄ tiekiamą iš talpyklos T13. Adsorbavus vandenį, tirpalas tiekiamas per filtrą F3, jame atskiriamas Na₂SO₄. Tirpiklis nukreipiamas regeneravimui ir chloroformas nukreipiamas atgal į talpyklą T11. Reakcijos mišinys tiekiamas į silikagelium užpildytą adsorberį A2, kartu tiekiant eliuentą, sudarytą iš etilacetato ir heksano. Srautas iš adsorberio teka pro UV detektoriu. Jis reikalingas, kad mišinys būtų perskirtas į TP2 ir šalutinius produktus (atliekas). Eliuentas tiekiamas regeneravimui ir po to gražinamas į talpyklą T13, atliekos nukreipiamos utilizavimui. Gauta medžiaga džiovinama džiovinimo įrenginyje D2 ir išdžiūvusi tiekiamą į reaktorių R4.

Trečioji sintezės reakcija vykdoma į reaktorių R3 tiekiant 3-amino-9H-karbazolą iš talpyklos T14, 4-brom-1,8-naftalimidą iš talpyklos T15 ir etanolį iš talpyklos T16. Reakcijos mišinys šildomas alyva, kuri kaitinama šildytuve ir tiekiamą siurbliu. Reakcija vykdoma etanolio virimo temperatūroje. Reakcijai įvykus, gautas reakcijos mišinys tiekiamas per filtrą F4, etanolis yra tiekiamas regeneravimui ir gražinamas į talpyklą T16. Gauti kristalai TP3 džiovinami džiovinimo įrenginyje D3, išdžiūvusi medžiaga tiekiamą į talpyklą T17, kad vėliau būtų galima tiekti į reaktorių R4.

Ketvirtosios sintezės reakcijos metu, į reaktorių R4 yra tiekiami TP2 ir TP3 susintetinti junginiai bei katalizatorius 18-kraunas-6 iš talpyklos T18. Oras iš reaktoriaus pašalinamas siurbliu, talpa užpildoma azotu, kuris taip pat tiekiamas siurbliu. Mišinys tirpinamas, į reaktorių R4 tiekiant dimetilformamidą iš talpyklos T22. Reaktoriuje įjungiamas maišyklė, reakcijos indas šildomas alyva, cirkuliuojančia reaktoriaus apvalkale. Temperatūrai padidėjus, į reakcijos mišinį tiekiamas K_2CO_3 iš talpyklos T19, varis iš talpyklos T20 ir CuI iš talpyklos T21. Gaunamas mišinys, kuriame yra tikslinis junginys PR. Reakcijai pasibaigus, į reaktorių R4 tiekiamas chloroformas iš talpyklos T22, taip ištirpinami reaktoriuje susidarę organiniai kristalai. Reakcijos mišinys išplaunamas iš reaktoriaus ir tiekiamas į ekstrahatorių E2. Šiame įrenginyje tiekiamas vanduo ir NaCl iš talpyklos T23, tam kad organinės ir neorganinės medžiagos persiskirtų sluoksniu. Organinis tirpalas išleidžiamas į adsorberį A3, o vandeninės atliekos išleidžiamos vamzdynu utilizavimui. PR medžiagos tirpalo drėgmė adsorbuojama naudojant bevandenį Na_2SO_4 tiekiamą iš talpyklos T24. Adsorbavus tirpalas tiekiamas per filtrą F5, jame atskiriamas Na_2SO_4 . Tirpiklis nukreipiamas regeneravimui ir chloroformas nukreipiamas atgal į talpyklą T22. Reakcijos mišinys tiekiamas į silikageliu užpildytą adsorberį A4, kartu tiekiant eliuentą, sudarytą iš etilacetato ir heksano. Srautas iš adsorberio teka pro UV detektorius. Eliuentas tiekiamas regeneravimui ir po to gražinamas į talpyklą T25, atliekos nukreipiamos utilizavimui. Gauta medžiaga džiovinama džiovinimo įrenginyje D4, gaunamas tikslinis junginys.

7 lentelė. Sintezėje naudojamų medžiagų santykiniai kiekiai

Pradinis junginys	Pradinio junginio kiekis	Sintezėje naudojami kiti junginiai	Santykis su pradiniu junginio kiekiu	Medžiagos kiekis
Pirmoji stadija				
Karbazolas	10 kg	KI	1:0,66	6,6 kg
		KIO ₃	1:0,96	9,6 kg
		Acto rūgštis	1:15,5	155 kg
Antroji stadija				
TP1	5 kg	Boro rūgštis arba boro pinakolo esteris	1:0,52	2,6 kg
		PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	1:0,09	0,45 kg
		KOH	1:0,95	4,75 kg
		Tetrahidrofuranas	1:10	50 kg
		H ₂ O degazuotas	1:1	5 kg
Trečioji stadija				
4-bromo-1,8-naftalimidas	5 kg	3-amino-9H-karbazolas	1:0,83	4,15 kg
		Etanolis	1:38	190 kg
Ketvirtoji stadija				
TP3	5 kg	TP2	1:0,42	2,1 kg
		K ₂ CO ₃	1:1,16	5,8 kg
		Cu	1:0,16	0,8 kg
		CuI	1:0,2	1 kg
		18-Crown-6	1:0,10	0,5 kg
		DMF	1:10	50 kg



34 pav. Elektroaktyvių medžiagų, turinčių 1,8-naftalimido fragmentą, sintezės technologinė schema. A – adsorberis, E – ekstrahatorius, D – džiovykla, F – filtras, R – reaktorius, T_n – talpyklos.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų saugos ir sveikatos sąvoka apibrėžiama kaip visos prevencinės priemonės, skirtos darbuotojų darbingumui, sveikatai ir gyvybei darbe išsaugoti, kurios naudojamos ar planuojamos visuose įmonės veiklos etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba kad ji būtų kiek įmanoma sumažinta [48].

Kiekvienam darbuotojui privalo būti sudarytos saugios ir sveikatai nekenksmingos darbo sąlygos, neatsižvelgiant į įmonės veiklos rūšį, darbuotojų skaičių, įmonės rentabilumą, darbo vietą, aplinką ir pobūdį, darbuotojo pilietybę, amžių, socialinę kilmę, politinius ar religinius įsitikinimus.








Remiantis Higienos instituto pateiktomis cheminių medžiagų poveikio darbuotojų sveikatai vertinimo praktinėmis rekomendacijomis cheminė medžiaga (cheminis veiksnys) apibrėžiamas kaip cheminis elementas arba junginys, grynas arba mišinyje, egzistuojantis natūraliai arba pagamintas, naudojamas arba išskiriamas, įskaitant atliekas, bet kokio darbo proceso metu, pagamintas tikslingai arba ne, teikiamas rinkai arba ne. Pavojingas cheminis veiksnys – bet koks cheminis veiksnys, atitinkantis pavojingų cheminių medžiagų ir preparatų klasifikavimo kriterijus, nustatytus Pavojingų cheminių medžiagų ir preparatų klasifikavimo ir ženklavimo tvarkoje [49].

















Higienos instituto rekomendacijose pateikiama profesinės rizikos valdymui numatytos atitinkamos prevencinės priemonės cheminių veiksnių rizikai pašalinti ar sumažinti. Darbdaviui atstovaujantis asmuo ar jo pavedimu įgaliotas asmuo, siekdamas apsaugoti darbuotojus nuo pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų siekia [49]:










- pavojingas chemines medžiagas ir preparatus pakeisti nepavojingomis arba mažiau pavojingomis [49];
- naudoti darbo priemones ir technologinius procesus, užtikrinančius, kad pavojingos cheminės medžiagos nepateks į darbo aplinką arba pateks tokie jų kiekiai, kuriuos leidžia teisės aktai [49];
- organizuoti darbus taip, kad kuo mažiau darbuotojų patirtų pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų poveikį [49];
- naudoti kolektyvines ir asmenines apsaugos priemones (akių, rankų, kūno apsauga) [49];
- patikrinti ar įgyvendintos prevencinės priemonės pašalina arba sumažina cheminę riziką [49];
- saugoti cheminės rizikos vertinimo metu surinktą informaciją apie pavojingas chemines medžiagas, atliktų tyrimų rezultatus, numatytų priemonių planus, kad šiais duomenimis galima būtų pasinaudoti ateityje [49];
- nuolat stebėti darbo bei gamybos pokyčius ir spręsti kada ir kur tikslinga pakartotinai atlikti cheminių veiksnių tyrimus, įvertinti riziką ir numatyti priemones jai šalinti ir/ar sumažinti [49];
- visus darbuotojus supažindinti su naudojamomis pavojingomis cheminėmis medžiagomis ir jų keliama rizika sveikatai [49].






Šiame darbe buvo naudojami įvairūs cheminiai junginiai, kuriuos naudojant neatsakingai, jie gali tapti kenksmingi žmogaus sveikatai. Pavojingų medžiagų galimi pavojai pateikiami 8 lentelėje.

8 lentelė. Eksperimento metu naudotų medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės bei žymėjimas

Medžiaga	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Žymėjimas
18-kraunas-6	Toksiška prarijus, sukelia smarkų akių dirginimą.	Naudoti asmenines apsaugos priemonės. Prarijus išskauti burną. Patekus į akis plauti kelias minutes, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir dar plauti. Kreiptis į gydytoją.	
2,7-dibromfluorenas	Dirgina odą, sukelia smarkų akių dirginimą, gali dirginti kvėpavimo takus.	Naudoti asmenines apsaugos priemonės. Užtikrinti pakankamą vėdinimą. Patekus į akis plauti vandeniu kelias minutes, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir dar plauti. Kreiptis į gydytoją.	
3-amino-9-etilkarbazolas	Gali sukelti vėžį.	Naudoti asmenines apsaugos priemonės. Patekus ant odos nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Patekūas į akis praskalauti dideliu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją.	
4-bromo-1,8-naftalio rūgšties anhidridas	Dirgina odą, sukelia smarkų akių dirginimą, gali dirginti kvėpavimo takus.	Naudoti asmenines apsaugos priemonės. Stengtis neįkvėpti dulkių. Patekus į akis plauti kelias minutes, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir dar plauti. Kreiptis į gydytoją.	
9H-karbazolas	Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus. Labai toksiška vandens organizmas, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Patekus ant odos nuvilkti visus užterštus rūbus. Patekus ant odos, odą nuplauti vandeniu. Patekus į akis, atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra. Kreiptis į gydytoją.	
Acetonas	Degus skystis ir garai, sukelia smarkų akių dirginimą, gali sukelti mieguistumą arba galvos skausmą.	Naudoti asmenines apsaugos priemonės. Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą. Po naudojimo kruopščiai nuplauti rankas. Įkvėpus išneįsti nukentėjusįjį į gryną orą. Patekus į akis gerai plauti vandeniu mažiausiai 15 min. Kreiptis į gydytoją.	
Acto rūgštis	Degus skystis ir garai, smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	Naudoti asmenines apsaugos priemonės. Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos. Nerūkyti. Prarijus: išskalauti burną. Patekus ant odos: nedelsiant nuvilkti užterštus rūbus. Odą nuplauti vandeniu. Patekus į akis: plauti vandeniu kelias minutes. Kreiptis į gydytoją.	

Medžiaga	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Žymėjimas
Chloroformas	Kenksmingas prarijus, dirgina odą, sukelia smarkų akių dirginimą, toksiškas įkvėpus. Įtariama, kad gali sukelti vėžį, kenkia organams, jrigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Patekus ant odos: plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Įkvėpus: išnešti nukentėjusį į gryną orą. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Kreiptis į gydytoją.	 
Etanolis	Labai degus skystis ir garai, sukelia smarkų akių dirginimą.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos. Nerūkyti. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą. Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Kreiptis į gydytoją.	 
Etilacetatas	Labai degus skystis ir garai, sukelia smarkų akių dirginimą, gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. . Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos. Nerūkyti. Imtis veiksmų statinei iškrovai išvengti. Patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Pakartotinis poveikis gali sukelti odos džiūvimą arba skilinėjimą. Kreiptis į gydytoją.	 
Fenilboro rūgštis	Kenksminga prarijus.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Patekus į akis: kruopščiai praplauti vandneiu. Patekus ant odos: nuplauti muilu ir vandeniu. Prarijus:praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.	
Heksanas	Degus skystis ir garai, prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį, dirgina odą, gali sukelti mieguistumą. Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui, toksiška vandnes organizmams.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Patekus ant odos ar plaukų nedelsiant nuvilkti užterštus rūbus. Įkvėpus išnešti nukentėjusįjį į lauką. Kreiptis gydytoją.	   
Izopropanolis	Degus skystis ir garai, sukelia smarkų akių dirginimą, gali sukelti mieguistumą, stengtis neįkvėpti garų.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Patekus ant odos ar plaukų nedelsiant nuvilkti užterštus rūbus. Įkvėpus išnešti nukentėjusįjį į lauką. Kreiptis gydytoją.	 
Jodetanas	Degus skystis ir garai, kenksminga prarijus, dirgina odą, gali sukelti alerginę odos reakciją, sukelia smarkų akių dirginimą, įkvėpus gali sukelti astmos simptomus, gali dirginti kvėpavimo takus. Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. . Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos. Nerūkyti. Pasijutęs blogai kreiptis į gydytoją. Patekus ant odos nuvilkti užterštus rūbus. Įkvėpus išnešti nukentėjusįjį į gryną orą.	  

Medžiaga	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Žymėjimas
Kalio jodatas	Gali padidinti gaisrą, oksidatorius, smarkiai pažeidžia akis	Naudoti asmenines apsaugos priemones. . Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos. Nerūkyti. Patekus į akis plauti vandeniu. Kreiptis į gydytoją.	
Kalio jodidas	Kenkia organams (skydliaukei), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (prarijus).	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Naudojant šį produktą: nevalgyti, negerti ir nerūkyti.	
Kalio karbonatas	Dirgina odą, sukelia smarkų akių dirginimą, gali dirginti kvėpavimo takus	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Patekus ant odos: plauti muilu ir vandeniu. Patekus į akis: plauti vandeniu kelias minutes. Išimti lęšius, jeigu jie yra ir toliau plauti. Kreiptis į gydytoją.	
Kalio šarmas	Gali ėsdinti metalus, kenksminga prarijus, smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Patekus ant odos: plauti muilu ir vandeniu. Patekus į akis: plauti vandeniu kelias minutes. Išimti lęšius, jeigu jie yra ir toliau plauti. Kreiptis į gydytoją.	
N,N-dimetilformamidas	Degus skystis ir garai, kenksminga susilietus su oda ar įkvėpus, sukelia smarkų akių dirginimą, gali pakenkti negimusiam vaikui.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Patekus ant odos: plauti muilu ir vandeniu. Patekus į akis: plauti vandeniu kelias minutes. Išimti lęšius, jeigu jie yra ir toliau plauti. Kreiptis į gydytoją.	
Naftalen-1-boro rūgštis	Dirgina odą, sukelia smarkų akių dirginimą, gali dirginti kvėpavimo takus.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Stenktis neįkvėpti dulkių/ dūmų/ dujų/ rūko aerozolio. Patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir toliau plauti. Kreiptis į gydytoją.	
Natrio šarmas	Gali ėsdinti metalus, smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą. Patekus ant odos nedelsiant nuvilkti užterštus rūbus. Odą nuplauti vandeniu. Patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes, išimti lęšius, jeigu jie yra, toliau plauti. Kreiptis į gydytoją.	
Tetrahidrofuranas	Labai degus skystis ir gerai. Kenksminga prarijus. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Įtariama, kad sukelia vėžį.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. . Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos. Nerūkyti. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jeigu yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Kreiptis į gydytoją.	
Tetra-N-butilamonio chloridas	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Patekus ant odos plauti dideliu kiekiu vandens. Patekus į	

Medžiaga	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Žymėjimas
		akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu yra ir toliau plauti akis. Kreiptis į gydytoją.	
Vario jodidas	Kenksminga prarijus. Dirgina odą. Gali sukelti alerginę odos reakciją. Smarkiai pažeidžia akis. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Saugoti, kad nepatektų į aplinką. Patekus ant odos plauti dideliu kiekiu vandens. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir toliau plauti akis. Kreiptis į gydytoją.	  
Vario milteliai	Degi kietoji medžiaga. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti. Saugoti, kad nepatektų į aplinką.	 

Išvados

1. Susintetinti ir charakterizuoti nauji diarildariniai turintys fluoreno fragmentą. Junginių struktūros buvo patvirtintos masių spektrometrijos ir branduolių magnetinio rezonanso metodais. Ištyrus medžiagų termines savybes, buvo nustatytos aukštos destrukcijos temperatūros, kurios siekė 276–361 °C, tačiau stiklėjimo temperatūros nepasižymėjo aukštomis vertėmis ir siekė 31–74 °C. Gautos vertės rodo, stiklėjimo temperatūros yra žemos, tačiau amorfinių sluoksnių kokybė yra tinkama optiniams eksperimentams. Susintetinti dariniai buvo išbandyti kaip skylės transportuojančios medžiagos organiniuose šviesos dioduose. Geriausiomis charakteristikomis pasižymėjęs prietaisas pasiekė 2,8 cd/A maksimalų srovės efektyvumą, 7760 cd/m² skaitį, o prietaiso įsijungimo įtampa gauta 4,6 V.
2. Susintetinti ir charakterizuoti nauji, skirti termiškai aktyvios uždelstosios fluorescencijos efektui junginiai, turintys 1,8-naftalimido fragmentą. Junginių struktūros buvo patvirtintos masių spektrometrijos ir branduolių magnetinio rezonanso metodais. Termogravimetrinės analizės metodu buvo tiriamas šių medžiagų atsparumas aukštomis temperatūroms, kurios pasiekė 246–366 °C. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatytos stiklėjimo temperatūros buvo 133–160 °C. Taip pat, išmatuotos kristalinių medžiagų lydymosi temperatūros, kurių vertės siekė 183–205 °C. Visi susintetinti junginiai buvo išbandyti kaip emiteriai trečios kartos organiniuose šviesos dioduose. Iš visų pagamintų prietaisų geriausiai pasirodė prototipas, kurio emisiniame sluoksnyje buvo komercinė matrica ir joje disperguoti 7,5 % N-(9-etilkarbazol-3-il)-4-{3-[4-(karbazol-9-il)fenil]karbazol-9-il}-1,8-naftalimido. Prietaisas pademonstravo maksimalų 2377 cd/m² skaitį, pasiekė 10 cd/A srovės, 9 lm/W energinį ir 2,39 % siekiantį maksimalų išorinį kvantinį efektyvumą.
3. Sudaryta 1,8-naftalimido fragmentą turinčių elektroaktyvių medžiagų gamybos technologinė schema, išnagrinėta darbuotojų sauga ir sveikata, išanalizuotos medžiagų keliamos grėsmės sveikatai ir aplinkai.

Mokslinių veiklų sąrašas

Mokslinių tyrimų rezultatų skelbimas konferencijoje:

Beresnevičiūtė, Raminta; Grigalevičius, Saulius. Naujos struktūros TADF emiteriai trečios kartos organiniams šviestukams // Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2021“ pranešimų medžiaga: respublikinė studentų mokslinė konferencija, 2021 05 14 / Kauno technologijos universitetas. Cheminės technologijos fakultetas. Kaunas : Kauno technologijos universitetas. eISSN 2538-7332. 2021, p. 172.

Publikacija Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazėje:

G. Krucaite, D. Blazevicius, R. Beresnevičiute, R. Griniene. „NEW STRUCTURE HOLE TRANSPORTING DERIVATIVE FOR EFFICIENT ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICES“. Molecular crystals and liquid crystals, 2021, priimtas spaudai.

Literatūros sąrašas

1. HOLONYAK, N., and S. F. BEVACQUA. Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions. *Appl. Phys. Lett* [interaktyvus]. 1962, **1**, 82-83. Prieiga per: doi:10.1063/1.1753706
2. WEX, B., and B. KAAFARANI. Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications. *J. Mater. Chem.* [interaktyvus]. 2017, **5**, 8622-8653. Prieiga per: doi: 10.1039/c7tc02156a.
3. TANG, C. W., and S. VANSLYKE. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys.* [interaktyvus] *Lett.* 1987, **51**, 913-915. Prieiga per: doi: 10.1063/1.98799
4. GEFFROY, B., P. le ROY and C. PRAT. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polym. Int.* [interaktyvus] 2006, **55**, 572-582. Prieiga per: doi: 10.1002/pi.1974
5. HUNG. L.S., and C. H. CHEN. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering* [interaktyvus]. 2002, **39**, 143-222. ISSN 0927796X.
6. ADACHI, Ch. Third-generation organic elektroluminescence materials. *Jpn. J. Appl. Phys.* [interaktyvus] 2014, **53**. Prieiga per: doi: 10.7567/jjap.53.060101
7. KHAZANCHI, A., et. al. OLED: A New Display Technology. *Internation Journal of Engineering And Computer Science* [interaktyvus]. 2012, **1**, 75-84. ISSN:2319-7242.
8. JEON, W., et. al. Ideal host and guest system in phosphorescent OLEDs. *Organic Electronics* [interaktyvus]. 2009, **10**, 240-246. Prieiga per: doi:10.1016/j.orgel.2008.11.012
9. UOYAMA, H., K. GOUSHI, K. SHIZU, H. NOMURA and Ch. ADACHI. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* [interaktyvus]. 2012, **492**, 234-238. Prieiga per: doi:10.1038/nature11687
10. DIAS. F. B., et. al. Triplet Harvesting with 100 % Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters. *Adv. Mater.* [interaktyvus] 2013, **25**, 3707-37014. Prieiga per: doi:10.1002/adma.201300753.
11. GRIGALEVIČIUS, Saulius. Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos. Vilnius: Vilniaus pedagoginis universitetas, 2008 [interaktyvus]. e-ISBN 978-609-02-0344-6.
12. POPE, M., H. P. KALLMAN and P. MAGNATE. Electroluminescence in Organic Crystals. *The Journal of chemical Physics* [interaktyvus]. 1963, **38**, 2042-2043. Prieiga per: doi:10.1063/1.1733929.
13. BALDO, M. A., et. al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* [interaktyvus]. 1998, **395**, 151-1574. Prieiga per: doi:10.1038/25954.
14. MA. Y., H. ZHANG, J. SHEN and Ch. CHE. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes. *Synth. Met.* [interaktyvus] 1998, **94**, 245-248. Prieiga per: doi.org/10.1016/S0379-6779(97)04166-0.

15. YE. H., et. al. Pyridine-Containing Electron-Transport Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs with Ultralow Operating Voltage and Reduced Efficiency Roll-Off. *Adv. Funct. Mater.* [interaktyvus] 2014, **24**, 3268-3275. Prieiga per: doi:10.1002/adfm.201303785.
16. JURŠĖNAS, Saulius. *Organiniai puslaidininkiai*. Vilnius: Progetus: Vilniaus universitetas, 2008. ISBN: 978-9955-781-11-0.
17. GASPAR. D. J., and E. POLIKARPOV. *OLED fundamentals* [interaktyvus]. CRC Press, 2015. ISBN: 13-978-1-4665-1519-2. Prieiga per: <https://pdfroom.com/books/oled-fundamentals-materials-devices-and-processing-of-organic-light-emitting-diodes/p0q2Joj85xE>.
18. SRIVASTAVA, R., et al. Organic Light Emitting Diode for White Light Emission. *Organic light emitting diode*. [interaktyvus] Prieiga per: doi:10.5772/9892.
19. MULLEN, K., and U. SCHERF. *Organic Light-Emitting Devices*. Germany: Wiley-Vch. [interaktyvus] 2006. ISBN: 978-3-527-31218-4.
20. LASALARI L. H., T. ARINI, L. ANDRIYAH, F. FIRDYONO, A. H. YUWONO. Electrical, Optical and Structural Properties of FTO Thin Films Fabricated by Spray Ultrasonic Nebulizer Technique from SnCl₄ Precursor [interaktyvus]. 2018. Prieiga per: doi.org/10.1063/1.5038283
21. SOLIS-CORTES D., et. al. Electrochemical characterization of transparent conducting IZO:Ga thin films. *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2019, 808. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151776.
22. HUGHES, G., and M. R. BRYCE. Electron-transporting materials for organic electroluminescent devices. *J. Mater. Chem.* [interaktyvus], 2005, **15**, 94-107. Prieiga per: doi: 10.1039/b413249c.
23. CHEN, C., et. al. Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells. *RSC. Adv.* [interaktyvus] 2017, **7**, 35819-35826. Prieiga per: doi: 10.1039/c7ra06365b.
24. NAKA, S., H. OKADA, H. ONNAGAWA and T. TSUTSUI. High electron mobility in bathophenanthroline. *Appl. Phys. Lett.* [interaktyvus], 2000, **76**, 197-199.
25. GONG, X., et. al. Semiconducting Polymer Photodetectors with Electron and Hole Blocking Layers: High Detectivity in the Near-Infrared. *Sensors* [interaktyvus]. 2010, **10**, 6488-6496. Prieiga per: doi:10.3390/s100706488.
26. SHAHNAWAZ, S., et. al. Hole-transporting materials for organic light-emitting diodes: an overview. *J. Mater. Chem. C.* [interaktyvus], 2019, **7**, 7144-7158. Prieiga per: doi: 10.1039/c9tc01712g.
27. LI. Q., et. al. Hole-transporting material based on spirobifluorene unit with perfect amorphous and high stability for efficient OLEDs. *J. Mater. Sci: Mater Electron.* [interaktyvus] 2019, **30**, 11440-11450. Prieiga per: doi.org/10.1007/s10854-019-01493-9.
28. SHAO, K-F., Y-F. LI, L-M. YANG, X-J. XU, G. YU and Y-Q. LIU. High Tg Fluorene-based Hole-transporting Materials for Organic Light-emitting Diodes. *Chem. Lett.* [interaktyvus], 2005, **34**, 1604-1605. Prieiga per: doi:10.1246/cl.2005.1604.

29. XIANG, N., et. all. Novel fluorene/indole-based hole transport materials with high thermal stability for efficient OLEDs. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 2017, **137**, 36-42. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.09.051
30. WU, P., et. al. Highly efficient fluorene/indole-based hole transport materials for green PhOLEDs. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 2017. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.017.
31. THANTHONG, A., et. al. Blue light-emitting and hole-transporting materials based on 9,9-bis(4-diphenylaminophenyl)fluorenes for efficient electroluminescent devices. *J. Mater. Chem.* [interaktyvus], 2012, **22**, 6869. Prieiga per: doi:10.1039/c2jm15480c.
32. HONG, M., M. K. RAVVA, P. WINGET and J. L. BREDAS. Effect of Substituents on the electronic structure and degradation process in carbazole derivatives for blue OLED host materials. *Chem. Mater* [interaktyvus]. 2016, **28**, 5791-5798. Prieiga per: doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02069.
33. YOON, K. S., J. Y. LEE. Small molecule host materials for solution processed phosphorescent organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.*, [interaktyvus]. 2014, **26**, 4218-4233. Prieiga per: doi:10.1002/adma.201306266.
34. ARBISER, J., et. al. Carbazole is Naturally Occurring Inhibitor of Angiogenesis and Inflammation Isolated from Antipsoriatic Coal Tar. *Journal of Investigative Dermatology* [interaktyvus]. 2006, **126**, 1396-1402. Prieiga per: doi:10.1038/sj.jid.5700276.
35. MICHINOBU, T., H. OSAKO and K. SHIGEHARA. Synthesis and Properties of 1,8-Carbazole-Based Conjugated Copolymers. *Polymers* [interaktyvus]. 2010, **2**, 159-173. Prieiga per: doi:10.3390/polym2030159.
36. SU, S. J., H. SASABE, T. TAKEDA and J. KIDO. Pyridine-Containing Bipolar Host Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLED. *Chem. Mater.* [interaktyvus] 2008, **20**, 1691-1693.
37. LI, J., S.Ch. DONG, A. OPITZ, L. S. LIAO, N. KOCH. Design principles of carbazole/dibenzothiophene derivatives as host material in modern efficient organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C.* [interaktyvus] 2017, **5**, 6989-6996. Prieiga per: doi:10.1039/c7tc02248d .
38. KONDIDENA, R. K., K. H. LEE and J. Y. LEE. Molecular Design and Synthetic Approach of C2, C3, C4-Modified Carbazoles: High triplet Energy Bipolar Host Materials for Efficient Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes. *Chem. Commun.* [interaktyvus], 2019, **55**, 8178. Prieiga per: doi:10.1039/c9cc03843d.
39. IM, Y., S. H. HAN and J. Y. LEE. Deep blue thermally activated delayed fluorescent emitters using CN-modified indolocarbazole as an acceptor and carbazole-derived donors. *J. Mater. Chem. C.* [interaktyvus] 2018, **6**, 5012-5017. Prieiga per: doi:10.1039/c8tc00546j.
40. KONDIDENA, R. K., K. H. LEE and J. Y. LEE. Molecular Design Featuring Carbazole-decorated 15H-diindolo[2, 3-b:1',2',3'-lm]carbazole for Improved Efficiency and Lifetime of

- Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *J. Mater. Chem. C.* [interaktyvus], 2020. Prieiga per: doi:10.1039/c9tc05855a.
41. JIANG, W., Y. SUN, X. WANG and W. XU. Synthesis and photochemical properties of novel 4-diarylamine-1,8-naphthalimide derivatives. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 2008, **77**, 125-128. Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2007.03.017.
42. JUNG, S. O, et. al. New Orange-Light-Emitting Materials Based on (N-naphthyl)-1,8-naphthalimide for OLED applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst* [interaktyvus]. 2009, **514**, 45-54. Prieiga per: 10.1080/15421400903217751.
43. GRIGALEVICIUS, S., L. MA, Z. XIE and U. SCHERF. Synthesis and characterization of new carbazole/fluorene-based derivatives for blue-light-emitting devices. *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* [interaktyvus], 2006, **44**, 5987-5994. Prieiga per: doi:10.1002/pola.21660.
44. JIA, B., H. LIAN, Z. CHEN, Y. CHEN, J. HUANG and Q. DONG. Novel carbazole/indole/thiazole-based host materials with high thermal stability for efficient phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and pigments* [interaktyvus]. 2017, **147**, 552-559. Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2017.08.051.
45. TUCKER, S. H. Iodination in the carbazole series. *J. Chem. Soc.* [interaktyvus], 1926, **129**, 546-553. Prieiga per: doi:10.1039/jr9262900546.
46. WANG, Y.-F., H.-Y. LU, Ch. CHEN, M. LI, Ch. F. CHEM. 1,8-Naphthalimide-based circularly polarized TADF enantiomers as the emitters for efficient orange-red OLEDs. *Organic Electronics* [interaktyvus]. 2019, **70**, 71-77. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.orgel.2019.03.020
47. HALL, D., et. al. Improving Processability and Efficiency of Resonant TADF Emitters: A Design Strategy. *Adv. Optical Mater.* [interaktyvus], 2019. Prieiga per: DOI: 10.1002/adom.201901627.
48. *Darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas*. 2003m. Liepos 1 d. Nr. IX-1672. (2003).
49. ADAMONIENĖ, Danutė ir Danguolė KAZIUKONIENĖ. *Cheminių medžiagų poveikio darbuotojų sveikatai vertinimo praktinės rekomendacijos*. Vilnius: Higienos institutas, 2012. ISBN 978-9986-457-34-3.