

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

Aivars Vembris

Piraniliden fragmentu saturošu krāsvielu optiskās un
optoelektriskās īpašības

PROMOCIJAS DARBS

Darba vadītāji: Dr. habil. phys. Inta Muzikante
Dr. phys. Mārtiņš Rutkis

Rīga, 2012



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē».

SATURS

Anotācija.....	6
Abstract.....	8
1 Ievads.....	10
1.1 Darba motivācija un struktūra	10
1.2 Darba mērķis un uzdevumi.....	12
1.3 Autora ieguldījums	12
1.4 Darba zinātniskā novitāte	12
Darbā izmantotie apzīmējumi.....	14
2 Teorētiskā daļa.....	15
2.1 Organiskās molekulas.....	15
2.1.1 Elektronu orbitāļu hibridizācija oglekļa atomos.....	15
2.1.2 Saites organiskajās molekulās	16
2.1.3 Organiskie pusvadītāji	17
2.1.4 Organiskās molekulas cietā vielā	19
2.2 Elektronu pārejas organiskajās molekulās.....	20
2.3 Organisko vielu optiskās īpašības.....	22
2.3.1 Absorbcija.....	22
2.3.2 Fotoluminiscence.....	23
2.3.3 Aktīvās vides nosacījumi gaismas pastiprināšanai	25
2.4 Organisko plāno kārtiņu elektriskās īpašības un defektu radīto lamatu līmeņu pētīšanas metodes	28
2.4.1 Telpas lādiņu ierobežoto strāvu metode (TLIS).....	29
2.5 Elektroluminiscence organiskajās vielās	32
2.5.1 Elektroluminiscences spektrālais raksturojums.....	34
2.5.2 Elektroluminiscences efektivitāte.....	36
2.6 Organisko vielu klasifikācija: lielmolekulārie un mazmolekulārie savienojumi.....	37
3 Literatūras apskats	40
3.1 Amorfu struktūru veidojošas organiskās vielas.....	40
3.1.1 Mazmolekulārie savienojumi, kuri veido amorfas struktūras no šķīduma.....	41

3.2	Piraniliden fragmentu saturošas organiskās molekulas un to veidoto sistēmu optiskās īpašības	44
4	Eksperimentālā daļa.....	50
4.1	Paraugu pagatavošanas metodes un pētāmie paraugi	50
4.1.1	Šķīduma uznešana ar rotēšanas metodi	50
4.1.2	Termiskā sublimēšana vakuumā.....	52
4.1.3	Paraugi optiskiem mērījumiem.....	52
4.1.4	Paraugi elektriskiem mērījumiem.....	54
4.1.5	Paraugu pagatavošana elektroluminiscences pētījumiem	55
4.2	Mēriekārtas un mērīšanas metodikas.....	56
4.2.1	Plānas kārtiņas biezuma noteikšana ar profilometru	56
4.2.2	Optiskais mikroskops	57
4.2.3	Mēriekārtu kalibrēšana	58
4.2.4	Fotoluminiscences parametru mērīšanas metodika un iekārtas.....	59
4.2.5	Ierosināto stāvokļu absorbcijas pētījuma mēriekārtas shēma.....	61
4.2.6	Pastiprinātās spontānās emisijas mērīšanas iekārta	62
4.2.7	Voltampēru raksturlīknes uzņemšanas un lādiņnesēju lamatu līmeņu noteikšanas mēriekārta	63
4.2.8	Elektroluminiscences mērīšanas iekārta.....	64
5	Rezultāti un diskusija	66
5.1	Optisko īpašību atkarība no molekulu struktūras	66
5.1.1	Oriģinālas piraniliden fragmentu saturošas organiskās molekulas.....	66
5.1.2	No šķīduma pagatavoto amorfo plāno kārtiņu morfoloģija.....	68
5.1.3	Tritiloksietil grupas ietekme uz elektronu optiskām pārejām molekulā.	70
5.1.4	Šķīdumu un amorfo plāno kārtiņu absorbcijas un fotoluminiscences īpašības.....	72
5.1.5	Fotoluminiscences kvantu iznākums.....	79
5.1.6	Fotoluminiscences kinētika	80
5.1.7	Secinājumi	84
5.2	Pastiprinātās spontānās emisijas īpašības	85
5.2.1	Ierosināto stāvokļu absorbcija	85
5.2.2	Neatšķaidītu pētāmo vielu amorfo plāno kārtiņu pastiprinātā spontānā emisija.....	87

5.2.3	Pastiprinātās spontānās emisijas īpašības un to saistība ar optiskām īpašībām DWK-1 un DWK-2 savienojumiem polimēra matricā	91
5.2.4	Secinājumi	98
5.3	Elektroluminiscence un elektriskās īpašības ZWK-1 un ZWK-2 vielām.....	99
5.3.1	Elektroluminiscences īpašības	99
5.3.2	Lādiņnesēju lamatu līmeņi plānās kārtiņās.....	102
5.3.3	Secinājumi	106
6	Darba secinājumi un aizstāvamās tēzes.....	107
6.1	Secinājumi	107
6.2	Aizstāvamās tēzes.....	108
	Izmantotā literatūra.....	109
	Autora publikāciju saraksts	117
	Ar darba tēzēm saistītās publikācijas.....	117
	Iesniegta grāmatas nodaļa, kura saistīta ar darba tēzēm	117
	Citas publikācijas.....	117
	Konferenču tēzes	120
	Pateicība	122

ANOTĀCIJA

Organiskie materiāli arvien plašāk tiek izmantoti mūsdienu ierīcēs, piemēram, mobilo telefonu ekrānus veido no organiskām gaismu emitējošām diodēm. Parasti šādās ierīcēs tiek pielietoti organisko vielu plāni (daži simti nanometri) slānīši, kuri iegūti no mazmolekulāriem savienojumiem, tos termiski sublimējot vakuumā. Šai metodei ir daži mīnusi: liels vielas patēriņš, nepieciešamība pēc termiski stabilām vielām un augsta vakuuma tehnoloģijas. Šķīduma uznešanas metode ir vienkāršāka un saudzīgāka pret organiskiem savienojumiem, līdz ar to perspektīvāka un lētāka. Diemžēl tikai mazākajai daļai mazmolekulāro savienojumu var pielietot šķīdumu liešanas metodi. Tādēļ pēdējos gados ķīmiķi ir pievērsuši uzmanību šādām organiskām vielām. Lai noteiktu mazmolekulāro savienojumu, kuri veido amorfas plānas kārtiņas no šķīduma, pielietojumus un varētu tos mērķtiecīgi modificēt, ir būtiski izpētīt to optiskās un elektriskās īpašības.

Šajā darbā ir pētītas Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, prof. Valda Kokara vadībā sintezētas piraniliden fragmentu saturošas organiskās vielas. Pētītām molekulām ir viena no trim dažādām elektronu akceptoru grupām un viena vai divas elektronu donoru grupas. Pie donorās grupas ir pievienotas divas tritiloksietil grupas, kas palīdz izveidot amorfu plānu kārtiņu no šķīduma.

Darba mērķis ir izpētīt šo amorfu struktūru veidojošu vielu optiskās un elektriskās īpašības un noskaidrot vielu iespējamo pielietojumu organiskajos cietvielu lāzeros un gaismu emitējošās diodēs.

Darbā tika pētīti šķīdumi ar organiskiem savienojumiem, neatšķaidītas (sastāv tikai no pētāmās vielas) un viesu - saimnieka sistēmas plānas kārtiņas. Šķīdumiem un plānām kārtiņām noteikti absorbcijas un fotoluminiscences spektri, kā arī fotoluminiscences kvantu iznākums. Stimulētās emisijas pētījumiem tika izmantota ierosināto stāvokļu absorbcijas spektroskopija. Plānu kārtiņu elektriskās īpašības tika pētītas telpas lādiņu ierobežoto strāvu režīmā. Elektroluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas mērījumiem darba gaitā tika izbūvētas jaunas iekārtas.

Absorbcijas spektri šķīdumā un kvantu ķīmijas aprēķini parādīja, ka tritiloksietil grupai ir maza ietekme uz elektronu pārejām pētītajās molekulās. Tomēr netieši šī grupa ietekmē fotoluminiscences spektru lielas koncentrācijas šķīdumiem un plānām kārtiņām, kuras sastāv no molekulām ar divām elektronu donorām grupām.

Fotoluminiscences kvantu iznākums plānās kārtiņās ir par kārtu mazāks nekā šķīdumos, kas ir izskaidrojams ar mazāku starpmolekulāro attālumu līdz ar to lielāku ierosināto stāvokļu mijiedarbību.

Ierosināto stāvokļu absorbcijas spektrs parāda pētāmo vielu neatšķaidīto plāno kārtiņu iespējamo pielietojumu kā aktīvo vidi organiskajos cietvielu lāzeros. Tas tika apstiprināts ar pastiprinātās spontānās emisijas eksperimentiem. Līdz šim šāds efekts nav novērots plānās kārtiņās, kuras sastāvētu tikai no piraniliden fragmentu saturošiem savienojumiem. Pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes impulsa enerģijas sliekšņa vērtība ir vairāk nekā par kārtu mazāka polimēra matricā ar darbā pētīto vielu, salīdzinot ar tādā pašā polimērā iejauktām plaši pazīstamām lāzera molekulām 4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H pirāns. Tas nozīmē, ka pētītā viela ir perspektīvāka lāzera aktīvās vides radīšanai.

Elektroluminiscences pētījumiem tika izveidoti paraugi ar struktūru ITO/PEDOT:PSS/Organiskais savienojums/LiF/Al. Mazās fotoluminiscences kvantu iznākuma un papildus lādiņnesēju lamatu līmeņu dēļ elektroluminiscences efektivitāte šiem savienojumiem ir zema.

ABSTRACT

Nowadays lot of active elements in devices consists of organic compounds, like, organic light emitting diodes in mobile phone displays. Small molecules thin films sublimated in vacuum usually use in such devices. There are some drawbacks of this method: large consumption of matter, necessity for high thermal stability of compounds and expensive high vacuum processing systems. Less expensive and more perspective would be solution casting methods due to easier thin film processing and softer conditions for organic compounds. Unfortunately most of them cannot form amorphous state films from a solution. In recent years only few of such compounds were synthesised. The investigation of properties and assessment for applications of such kind of materials has not been studied widely therefore investigations within this field are important for further progress in development of photonic devices.

Pyranilyden fragment containing organic molecules, which were synthesized in Faculty of Materials Science and Applied Chemistry of Riga Technical University, are investigated in this work. The molecules have various electron acceptor and donor groups. One of three electron acceptor groups and one or two equal electron donor groups are attached to the pyranilyden fragment. Each electron donor group contains two trityloxyethyl groups, which helps molecules to form amorphous state from the solution. The aim of the work is investigation of optical and electrical properties of these compounds and determination of possible use of the compounds in light emitting diodes or organic solid state lasers.

Absorption and photoluminescence spectra as well as photoluminescence quantum efficiency was measured in solutions and thin films. Transient differential absorption spectroscopy was used for understanding stimulated emission properties of the investigated compounds. Electrical properties of thin films were measured in the regime of space charge limited current. During the work new system for electroluminescent and amplified spontaneous emission measurements were built.

Absorption spectra of the solutions and quantum chemical calculations show low trityloxyethyl group influence on optical transitions in molecule. However bulky trityloxyethyl groups are responsible for dominance of the second peak of photoluminescence spectra in high concentration solution and thin films that consist of the compounds with two electron donor groups. Photoluminescence quantum yield is

one order of magnitude less for the thin films compared to the solutions. It could be explained by smaller intermolecular distance wherewith higher excitonic interaction.

Transient differential absorption investigations demonstrated possibility of light amplification in the pure thin films of the investigated compounds. It was conformed by the experiments of amplified spontaneous emission. It is the first time when light amplification was observed in pure thin films of pyranyliden fragment containing compounds. Threshold value of amplified spontaneous emission in the polymer matrix doped with the investigated molecules is at least one order of magnitude less compared to the same matrix mixed with well known laser dye 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p(dimethylamino)styryl)-4H-pyran. It shows that studied compounds are perspective for light amplification.

Sample structure of ITO/PEDOT:PSS/Organic compound/LiF/Al was made for electroluminescence investigations. The efficiency of such device was low due to small photoluminescence quantum yield and local trap states of charge carriers.

1 IEVADS

1.1 Darba motivācija un struktūra

Organiskās vielas ar katru dienu izraisa ar vien lielāku interesi daudzu valstu zinātnieku vidū. Tiek pētīts to iespējamais pielietojums lauka efekta tranzistoros, gaismas emitējošās diodēs, saules šūnās, lāzeros u.c. Pašreiz jau ir iespējams iegādāties mobilos telefonus un televizorus, kuru ekrānu aktīvie elementi izveidoti no organiskām vielām [1–3], kā arī tapuši prototipi saules šūnām no organiskiem savienojumiem[4, 5]. Organisko vielu priekšrocība ir to salīdzinoši zemā cena, plastiskums un sintezēto vielu dažādība. Iepriekš pieminētos pielietojumos galvenokārt izmanto plānas kārtiņas ar biežumu no dažiem nanometriem līdz mikrometriem. Klasiskākās šādu kārtiņu pagatavošanas metodes ir divas: termiskā sublimēšana vakuumā un šķīduma uznešanas metode. Abām metodēm ir gan priekšrocības, gan trūkumi. Termiskā sublimēšana vakuumā dod iespēju iegūt noteiktas formas slāņus, kā arī izmantot vielas, kuras slikti šķīst. Bet ir arī vairāki mīnusi: liels vielas patēriņš, nepieciešamība pēc termiski stabilām vielām un augsta vakuuma tehnoloģijas. Šķīduma uznešanas metodē šie mīnusi nepastāv un dod iespēju iegūt plānas kārtiņas ar vienkāršākām tehnoloģijām pie zemākām temperatūrām. Laboratorijā parasti izmanto divas šķīduma uznešanas metodes: rotējošā diska metodi (angļu val. - spin coating) un novilkšanas metodi (angļu val. – blade casting). Metodes ir vienkāršas, un tās iespējams pārnest uz lielām iekārtām, piemēram, izmantojot ruļļus (angļu val. – roll to roll processing). Ja nepieciešams iegūt noteiktu vielas izkārtojumu uz pamatnes, tad var izmantot liela uznešanas laukuma strūklas printeri. Pieminēto metožu pielietošanai ir nepieciešami organiskie savienojumi, kuri šķīst organiskos šķīdinātajos un pēc uzklāšanas un šķīdinātāja iztvaikošanas veido amorfu struktūru. Šie nosacījumi labi izpildās polimēros, tomēr divu vienādu sintēžu gala rezultāts polimēru gadījumā var būt visai atšķirīgs, līdz ar to vairākās sintēzēs atkārtoti iegūt viena un tā paša sastāva vielu ir ļoti grūti. Atšķirties var polimēra vidējais garums un garuma sadalījums, kā arī nevēlami sintēzes blakusprodukti. Tas var mainīt uznešanas apstākļus, kas ir nepieņemami rūpnieciskai ražošanai, kā arī iespaidot fizikālās īpašības. Mazmolekulārie savienojumi ir daudz perspektīvāki, jo to sintēze ir daudz labāk atkārojama. Diemžēl lielākā daļa šo mazmolekulāro savienojumu neveido amorfu struktūru no šķīduma. Tikai pēdējos gados tika sintezēti daži savienojumi [6–9], no kuriem var izveidot amorfas struktūras plānas

kārtnas no šķīduma. Šādas molekulas līdz šim nav pietiekami plaši pētītas, tādēļ ir nepieciešams izpētīt šādu vielu iespējamo pielietojumu fotonikas ierīcēs.

Promocijas darbs sastāv no piecām lielām daļām: teorētiskās daļas, literatūras pārskata, eksperimentālās daļas, rezultātu un diskusijas daļas, darba secinājumiem un tēzēm.

Teorētiskās daļas sākumā ir apskatīti organisko molekulu veidošanās pamati, kā arī to optiskās īpašības. Parādīti optisko īpašību: absorbcijas un luminiscences raksturojošie lielumi. Apspriesti stimulētās emisijas rašanās noteikumi organiskajās vielās. Dots ieskats par elektrisko īpašību pētīšanas metodiku telpas lādiņu ierobežoto strāvu režīmā. Apskatīti elektroluminiscences rašanās fizikālie pamati un raksturojošie parametri.

Literatūras pārskatā ir parādīti sintezētie mazmolekulārie savienojumi, kuri veido amorfu struktūru no šķīduma. Kā arī apskatītas fizikālās īpašības piraniliden fragmentu saturošām molekulām, kuras ir līdzīgas šajā darbā pētītajām.

Eksperimentālā daļā ir doti promocijas darbā izmantoto iekārtu apraksti vai eksperimentālās shēmas. Šajā nodaļā ir apskatīta paraugu pagatavošana visa veida eksperimentiem.

Rezultātu un diskusijas daļa ir sadalīta trīs apakšnodaļās; pēc katras seko apakšnodaļas secinājumi. Pirmajā no tām ir parādīta pētāmo molekulu ķīmiskā struktūra un apspriesta to ietekme uz absorbcijas un fotoluminiscences īpašībām, piemēram, spektru un kvantu iznākumu. Otrās apakšnodaļas sākumā ir parādīti ierosināto stāvokļu absorbcijas rezultāti visiem pētītiem savienojumiem gan šķīdumā, gan plānā kārtnā. Parādīts, ka pastiprinātā spontānā emisija ir iespējama četrām no sešām darbā pētītām vielām, kura tālāk ir eksperimentāli pierādīta. Nobeigumā ir parādītas fotoluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas īpašības polimēra kārtnās, kurās dažādās koncentrācijās izšķīdināti divi perspektīvi savienojumi, un rezultāti salīdzināti ar tajā pašā polimēra matricā izšķīdinātu plaši pielietotu lāzera vielu. Trešajā apakšnodaļā ir apspriestas divu savienojumu izveidoto elektroluminiscējošo sistēmu īpašības un to saistība ar šo vielu veidoto plāno kārtnu elektriskajām īpašībām.

Darba beigās ir apkopoti secinājumi un noformulētas aizstāvamās tēzes.

1.2 Darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir izpētīt oriģinālu amorfu struktūru veidojošu organisko vielu optiskās un elektriskās īpašības un noskaidrot šo vielu piemērotību iespējamiem pielietojumiem lāzeru aktīvajā vidē un gaismas emitējošās diodēs.

Mērķa sasniegšanai tika izvirzīti sekojoši uzdevumi:

- Izpētīt šādu piraniliden fragmentu saturošu organisko vielu optisko īpašību saistību ar molekulas struktūras īpatnībām;
- Noskaidrot šo vielu pielietojumu lāzera aktīvajā vidē, izpētot pastiprinātās spontānās emisijas īpašības;
- Noskaidrot šo vielu pielietojumu organiskās gaismas emitējošās diodēs, izpētot vielu elektriskās un elektroluminiscentās īpašības.

1.3 Autora ieguldījums

Darba autors ir pagatavojis visas darbā pētītās plānās kārtiņas optiskiem, elektroluminiscences un elektriskiem mērījumiem kā arī daļu no šķīdumiem. Autors ir uzņēmis plāno kārtiņu optiskos attēlus un izmērījis šo kārtiņu absorbcijas un luminiscences spektrus. Tāpat patstāvīgi veicis elektroluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas mērījumus. Fotoluminiscences kinētiku plānām kārtiņām un šķīdumiem autors ir mērījis Fizikas institūta Fizikālās zinātnes un tehnoloģijas centrā, sadarbībā ar Lietuvas kolēģiem. Elektroluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas mērījumiem izstrādātās un izveidotās iekārtas ir autora darbs. Autors, darba gaitā iegūtos rezultātus, ir prezentējis vietējās un starptautiskās konferencēs.

1.4 Darba zinātniskā novitāte

Darbā noskaidrota tritiloksietil grupas ietekme uz optiskām elektronu pārejām pētāmās molekulās. Parādīts, ka šīs grupas ne tikai palīdz izveidot amorfu struktūru, bet arī aizsargā molekulas elektronu donoro un akceptoru grupu.

Iegūta šķīduma absorbcijas un luminiscences spektra atkarība no molekulas elektronu akceptorās un donorās grupas.

Pirmo reizi plānās kārtiņās un šķīdumos novērota izteikta papildus luminiscences josla pie lieliem viļņu garumiem molekulām ar divām donora grupām. Kā arī dots šīs joslas parādīšanās iespējama skaidrojums.

Pirmo reizi novērota pastiprinātā spontānā emisija plānās kārtiņās, kuras sastāv tikai no piraniliden fragmentu saturošiem savienojumiem. Iejaucot pētāmās molekulas polimērā, tika iegūta viesu – saimnieka (angļu val. – guest-host) sistēma, kurai raksturīga par kārtu zemāka pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes sliekšņa vērtība, salīdzinot ar līdz šim zināmiem līdzīgiem savienojumiem.

Pirmo reizi izveidota elektroluminiscējoša sistēma, kurā luminiscējošais slānis ir pagatavots no šķīduma un satur tikai pētāmo vielu – piraniliden atvasinājumu.

DARBĀ IZMANTOTIE APZĪMĒJUMI

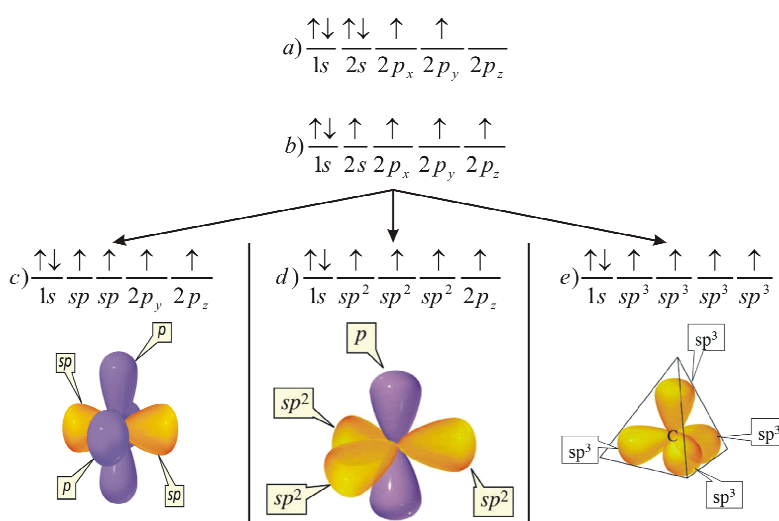
κ	ierosināto stāvokļu pārejas ātrums
τ	ierosināto stāvokļu dzišanas laiks
ϕ	fotoluminiscences kvantu iznākums
$\sigma_{em}(\lambda)$	stimulētās emisijas šķērsriezums
$\sigma^*(\lambda)$	ierosinātā stāvokļa absorbcijas šķērsriezums
η_J	jaudas efektivitāte
η_S	strāvas efektivitāte
η_K	Elektroluminiscences kvantu efektivitāte
$F(\lambda)$	normalizēts fotoluminiscences spektrs
sv%	svara procenti
HOMO	augstākā aizņemtā molekulārā orbitāle
LUMO	zemākā neaizņemtā molekulārā orbitāle
DFT	blīvuma funkcionāļa teorija
TD DFT	laikā atkarīga blīvuma funkcionāļa teorija
CPCM	nepārtraukti polarizējamas vides modelis
TLIS	telpas lādiņu ierobežotā strāva
DCM	4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H pirāns
Alq ₃	alumīnija tri-(8-hidroksi-hinolīns)
DWK-1	4-dicianometilēn-2-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-6-metil-4H-pirāns
DWK-2	4-dicianometilēn-2,6-di-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-4H-pirāns
JWK-1	2-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-6-metil-4H-pirān-4-pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions
JWK-2	2,6-di-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-4H-pirān-4-pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions
ZWK-1	4-(Indān-1,3-dionil)-6-metil-2-(4-(N,N-ditritiloksietil)amino)stiril-4H-pirāns
ZWK-2	4-(indān-1,3-dionil)-2,6-bis-(4-(N,N-ditritiloksietil)amino)stiril-4H-pirāns

2 TEORĒTISKĀ DAĻA

2.1 Organiskās molekulas

2.1.1 Elektronu orbitāļu hibridizācija oglekļa atomos

Organiskā molekula ir molekula, kura sastāv no ogļūdeņražiem, pie kuriem piesaistīti citi atomi, piemēram, skābeklis, slāpeklis u.c. Oglekļa atomam ir $1s^2, 2s^2, 2p^2$ elektronu orbitāles. Iekšējā čaula ir pilnībā aizpildīta, bet ārējā čaula ir neaizpildīta un tajā atrodas 4 valences elektroni, kuri var veidot saites. (skat. 2.1. attēla a daļu)



2.1. attēls. Oglekļa atoma elektronu konfigurācijas. a) pamata stāvoklis, b) ierosinātais stāvoklis, c) sp hibridizācija, d) sp² hibridizācija, e) sp³ hibridizācija. [10]

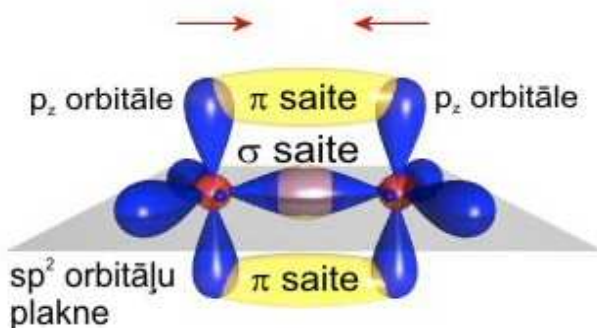
Ogleklim veidojot ķīmisko saiti, pēdējās elektronu čaulas elektronu orbitāles var hibridizēties, ko dēvē par sp hibridizāciju. Tas nozīmē orbitāļu 2s un 2p sajaukšanos. Oglekļa gadījumā pirmais solis hibridizācijai ir viena elektrona pāreja no 2s orbitāles uz 2p orbitāli, līdz ar to otrajā čaulā paliek viens elektrons s orbitālē un trīs elektroni p orbitālē (skat. 2.1. attēla b daļu). Katrs elektrons no 2p orbitāles var veidot superpozīciju ar elektronu no 2s orbitāles jeb var notikt orbitāļu hibridizāciju. Atkarībā no hibridizēto 2p orbitāļu skaita definē trīs hibridizācijas sp (hibridizēta viena 2p orbitāle), sp² (hibridizētas divas 2p orbitāles) un sp³ (hibridizētas visas trīs 2p orbitāles) [11] (skat. 2.1. c, d, e attēlu). Hibridizētās sp orbitāles veidojas no vienas s un vienas p orbitāles un tās atrodas uz vienas taisnes, veidojot 180° leņķi. Atlikušās divas 2p orbitāles ir perpendikulāras savā starpā un veido 90° leņķi ar sp hibridizētām orbitālēm. Acetilēns (C₂H₂) ir viena no vienkāršākajām molekulām, kurai oglekļa atomiem ir sp hibridizētas

orbitāles. Savukārt sp^2 hibridizācijā piedalās viena s un divas p orbitāles. Visas trīs hibridizētās orbitāles atrodas vienā plaknē un starp tām ir 120° leņķis. Atlikusī 2p orbitāle ir perpendikulāra iepriekš pieminētai plaknei. Šāda veida oglekļa elektronu orbitāļu hibridizācija ir sastopama etilēnā (C_2H_4), grafēnā u.c. Visi ārējās čaulas elektroni ir iesaistīti sp^3 hibridizācijā. Hibridizētās orbitāles veido tetraedru un starp tām ir $109,28^\circ$ leņķis. Etāns un dimants ir tikai daži no piemēriem, kur oglekļa elektroniem ir sp^3 hibridizācija.

Nobeigumā gan jāpiezīmē, ka hibridizācija ir vienkāršots modelis, lai izskaidrotu oglekļa un dažu citu atomu saites veidošanos. Daudz precīzāku saišu veidošanos katrā konkrētā molekulā var iegūt no kvantu ķīmijas aprēķiniem.

2.1.2 Saites organiskajās molekulās

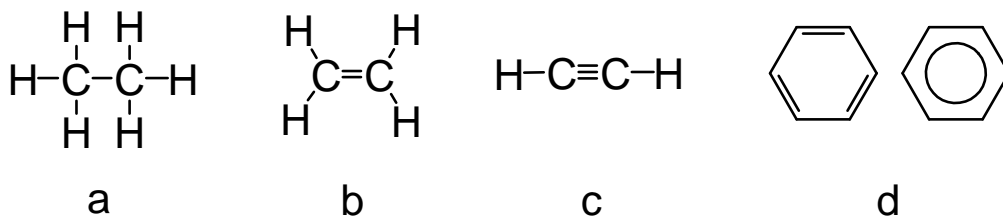
Organiskajās molekulās vienu saiti starp diviem atomiem galvenokārt veidos hibridizētās orbitāles. Šo saiti sauc par σ (sigma) saiti. Sigma saite ir lokalizēta starp atoma kodoliem un veido molekulas struktūru, tā saucamo skeletu. Pārējās saites var veidoties tikai no p elektroniem un tās sauc par π (pī) saitēm (skat. 2.2. attēlu). Šīs saites ir vājākas par σ saitēm un visbiežāk ir delokalizētas. [11]



2.2. attēls. Elektronu orbitāles saistītiem oglekļa atomiem (Etilēna molekula bez ūdeņraža atomiem). [12]

Atkarībā no saišu skaita izšķir vienkāršo, divkāršo un trīskāršo saiti. Vienkāršās saites gadījumā starp atomiem ir tikai σ saite un ķīmiskā formulā to atzīmē kā C – C. Šāda saite galvenokārt veidojas no sp^3 hibridizētām orbitālēm. Piemēram, saites garums etānā ir 0,154 nm. Divkāršā saite veidojas sp^2 hibridizācijas gadījumā un sastāv no vienas σ un vienas π saites (C = C). Etilēna gadījumā šīs saites garums ir 0,133 nm. Trīskāršā saite veidojas sp hibridizācijas gadījumā un sastāv no vienas σ un divām π saitēm (C \equiv C). Acetilēnā šīs saites garums ir 0,120. [13] Visu trīs vielu ķīmiskās struktūrformulas ir attēlotas 2.3. attēlā. Saišu garums samazinās, palielinoties saišu

skaitam. Benzola gredzenu veido oglekļa atomi, kuru elektroni ir sp^2 hibridizēti, bet attālums starp oglekļa atomiem ir 0,140 nm. Šī vērtība ir pa vidu starp vienkāršo un dubulto saiti. Tas ir saistīts ar p orbitāļu delokalizāciju. Tās vienmērīgi atrodas pa visu benzola gredzenu un to sauc arī par konjugētu π -elektronu sistēmu. Zīmējot molekulas struktūrformulu, tiek izmantoti vairāki benzola gredzena apzīmējumi, kas gan neuzsver p orbitāļu delokalizāciju (parādot atsevišķi vienkāršās un dubultās saites), gan uzsver to (skat. 2.3. d attēlu).

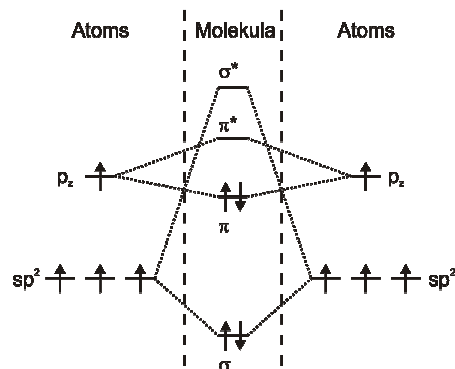


2.3. attēls. Ķīmiskās struktūrformulas a) etāns, b) etilēns, c) acetilēns, d) benzola gredzens.

2.1.3 Organiskie pusvadītāji

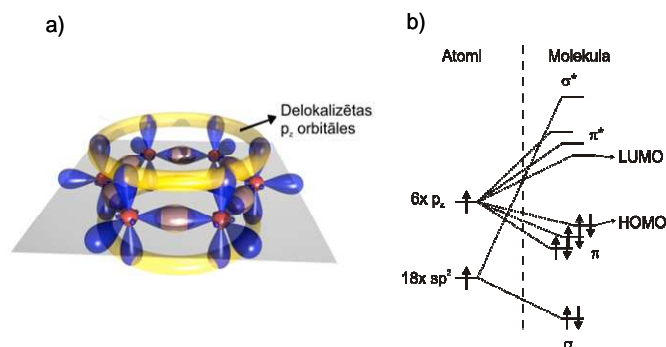
Tālākajā darbā tiks apskatītas molekulas, kur oglekļa atomiem orbitāles pārsvarā ir sp^2 hibritizētas.

No enerģētiskā viedokļa σ saite ir visstabilākā ar vislielāko saites enerģiju. Šo saišu veidojošo elektronu ierosināšanai ir nepieciešama liela enerģija, turklāt, ierosinot vienu no elektroniem s orbitālē uz irdinātājorbitāli, saite var tikt sarauta un molekula iznīcināta. π saite nav tik izturīga un tās ierosināšanai ir nepieciešama mazāka enerģija $<3eV$. [14] Šis diapazons atbilst redzamās gaismas enerģijai un nozīmē, ka π saiti var ierosināt ar redzamo gaismu. Tālāk tiks apskatīti tikai tie enerģētiskie līmeņi, kas saistīti ar π -elektronu sistēmu. Molekulas gadījumā šīs elektronu sistēmas veido molekulārās orbitāles un tiek nosauktas par aizņemtām molekulārām orbitālēm un neaizņemtām molekulārām orbitālēm. Molekulas ierosināšanas gadījumā elektrons tiek pārcelts no aizņemtās uz neaizņemto molekulāro orbitāli. Aizņemto orbitāļu skaits ir ierobežots ar p elektronu skaitu. Pēc Pauli principa vienā enerģētiskā līmenī var atrasties divi elektroni, kuru spiniem ir jābūt vērstiem pretējos virzienos. Ja elektronu spini ir vērsti vienā virzienā, tad elektroniem ir jāatrodas uz atšķirīgām orbitālēm. Katrai orbitālei var piekārtot enerģētisko līmeni. Etilēna molekulai ir divi p elektroni, tātad tikai viena saistītājorbitāle (π), kurai piekārtu vienu enerģētisko līmeni (skat. 2.4. attēlu). Irdinātājorbitāles (π^*) enerģētiskie līmeņi ir vairāk par vienu, bet vienkāršības labad 2.4. attēlā ir parādīta enerģētiski vistuvāk saistītājorbitāles enerģētiskam līmenim.



2.4. attēls. Etilēna molekulas elektronu enerģētiskie līmeņi. [12]

Sarežģītāku molekulu gadījumā šie līmeņi var būt daudz vairāk, piemēram, benzola gredzenam ir seši p orbitāles elektroni, līdz ar to trīs aizņemtie enerģētiskie līmeņi (skat. 2.5. attēlu). Un tā, veidojot sarežģītāku molekulu, var iegūt arvien vairāk

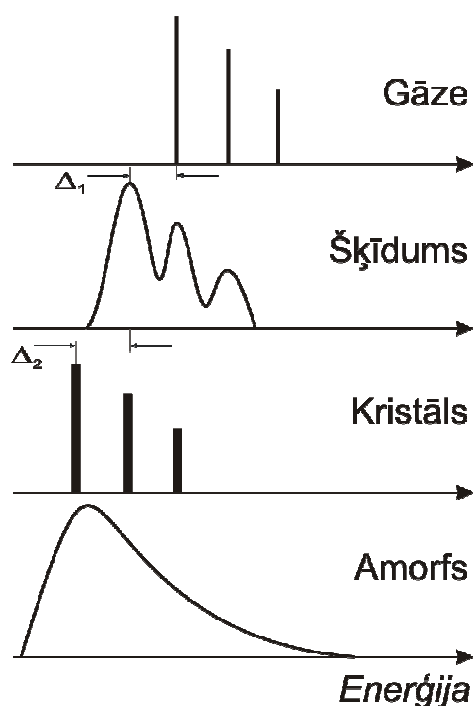


2.5. attēls. a) Oglekļa atomu pēdējās elektronu čaulas elektronu orbitāles benzola gredzenā un b) Benzola gredzena elektronu enerģētiskie līmeņi. [12]

enerģētiskos līmeņus. Raksturojot molekulu, ne vienmēr ir jāzina visas molekulārās orbitāles, bet tikai augstāko aizņemto molekulāro orbitāli (HOMO no angļu val. Highest Occupied Molecular Orbital) un zemāko neaizņemto molekulāro orbitāli (LUMO no angļu val. Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Raksturojot molekulu, reti tiek uzdotas elektronu orbitāles, bet vairāk orbitāļu enerģētiskos līmeņus. Pēdējo aizņemto enerģētisko līmeni raksturo molekulas jonizācijas enerģija un pirmo neaizņemto enerģētisko līmeni raksturo ar elektronu afinitātes enerģiju. Enerģijas skalā starp šiem līmeņiem atrodas enerģētiski aizliegtā zona, kurā nevar atrasties neviens elektrons. Šeit ir saskatāma līdzība ar neorganiskiem pusvadītājiem, kuriem pastāv valences zona (aizņemta ar elektroniem) un vadītspējas zona (brīva no elektroniem), starp kurām ir enerģētiski aizliegtā zona. 20. gadsimta piecdesmitajos gados organiskiem materiāliem atklāja pusvadītāju īpašības [15] un no tā laika radās termins organiskie pusvadītāji.

2.1.4 Organiskās molekulas cietā vielā

Organiskās vielas var atrasties visos trijos agregātstāvokļos: gāzveida, šķidrā un cietā. Normālos apstākļos daļa organisko vielu ir cietā stāvoklī. Cietā stāvoklī organiskās molekulas var veidot kristālisku, polikristālisku un amorfu struktūru. Šajās struktūrās organiskās molekulas savā starpā galvenokārt saista van der Vālsa spēki. Šie spēki ir vājāki salīdzinot ar kovalentām saitēm, tādēļ fizikālo īpašību atšķirības starp individuālu molekulu un molekulu kopu ir ļoti maza. Piemēram, absorbcijas spektrs var būt pabīdījies uz mazāko enerģiju pusi secīgi gāzveida fāzē, viela šķīdumā un kristāliskā fāzē (skat. 2.6. attēlu). Tā ir viena no organisko vielu priekšrocībām, jo izolētas molekulas īpašības tiek pārnestas un paliek par sistēmas īpašībām. Tas dod iespēju pētījumā izmantot apgriezto principu, tas ir, izpētīt sistēmas īpašības, noteikt izolētu molekulu īpašības. [14]



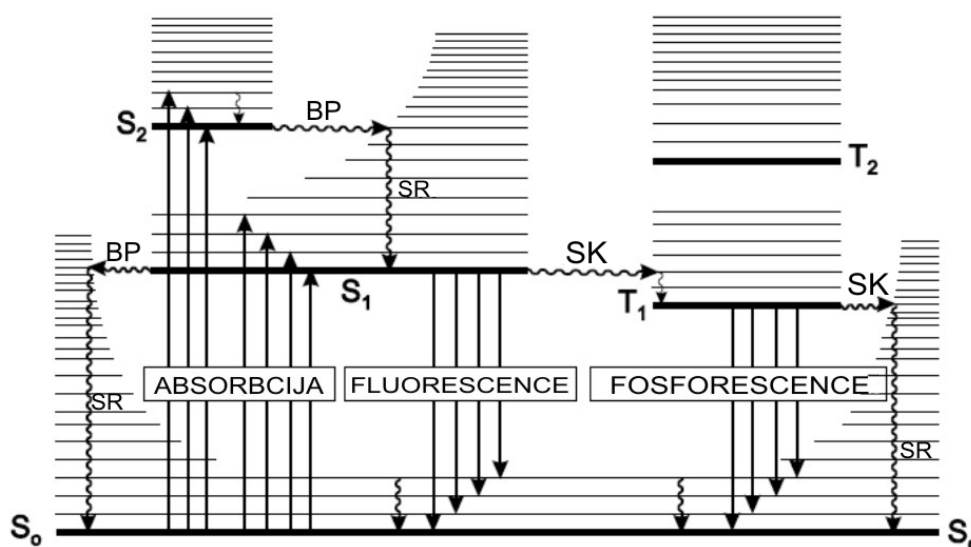
2.6. attēls. Shematiskais optisko spektru attēlojums organiskām molekulām dažādās fāzēs pie 0 °C. Δ_1 un Δ_2 ir enerģijas nobīde, pārejot no gāzveida uz šķīdumu un no šķīduma uz kristālisku.

[14]

Tomēr tam ir arī savas negatīvās puses - salīdzinot ar neorganiskiem pusvadītājiem, organiskie pusvadītāji ir mehāniski un termiski neizturīgāki. Vēl būtiskāk, lādiņu kustīgums ir par vairākām kārtām mazāks, jo elektronu viļņu funkcija ir lokalizēta uz vienas molekulas un vāji pārklājas ar blakus esošām molekulām.

2.2 Elektronu pārejas organiskajās molekulās

Elektronu pārejas organiskajās molekulās nosaka šo vielu optiskās īpašības. Turklāt, kā jau bija minēts 2.1.4. nodaļā, izpētot molekulu kopu, piemēram, molekulas šķīdumā, var izdarīt secinājumus arī par izolētu molekulu un otrādi. Organiskajās vielās optiski ierosinātās pārejas notiek starp molekulāro orbitāļu enerģētiskiem līmeņiem. Vēl var tikt ņemti vērā svārstību un rotāciju līmeņi. Vislabāk elektronu pārejas var izprast, apskatot Jablonski diagrammu, kura parādīta 2.7. attēlā. Vertikālā asī ir atlikti



2.7. attēls. Jablonski diagramma. Parādītas visas iespējamās elektronu pārejas molekulā.

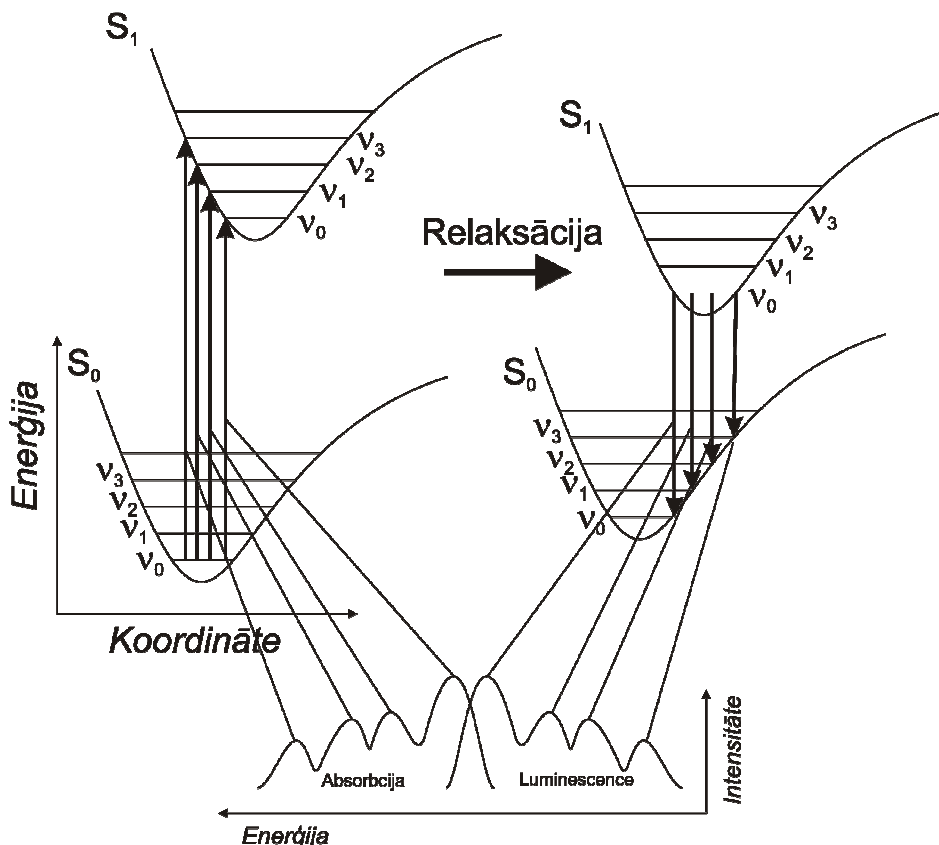
Taisnās līnijas - optiskās pārejas, viļņotā – bez izstarojuma pārejas. [16] Pārējie apzīmējumi tekstā.

enerģētiskie līmeņi un blakus noliktas elektronu pārejas pēc spinu multiplicitātes. S (singlets) līmeņi tiek raksturoti ar diviem antiparalēliem spiniem un T (triplets) – diviem paralēliem spiniem. Indeksi pie burtiem S un T parāda līmeņu skaitu augošā secībā no lielāka uz mazāku elektronu mijiedarbības enerģiju. S_0 sauc par pamata stāvokli un S_n , T_n par ierosinātiem stāvokļiem. Kā redzams diagrammā, tripleta līmeņi ir zemāki par singleta līmeņiem - tas ir saistīts ar divu vienādi vērstu spinu atgrūšanās dabu.

Absorbcija ir optiskā pāreja, kur elektronu pārceļ no S_0 uz augstāku līmeni, piemēram, S_1 vai S_2 . Elektronam pārejot no ierosinātā stāvokļa uz pamatstāvokli, var tikt izstarota gaisma - to sauc par luminiscenci. Pāreja var notikt no singleta līmeņiem, kā arī ar mazāku varbūtību no tripleta līmeņiem. Parasti pāreju no singleta līmeņa sauc par fluorescenci, un procesa ilgums ir mazāks par mikrosekundi. Pāreja no tripleta līmeņa ir spinu aizliegta, bet elektronu orbitāļu ar dažādiem spiniem sajaukšanās gadījumā šī pāreja ir atļauta, bet ar mazu varbūtību. Tādēļ luminiscences dzīves ilgums

parasti ir lielāks par mikrosekundi un to sauc par fosforescenci. Noteiktā mikrosekundes robeža ir nosacīta un neizriet no fizikāliem pamatiem.

Paralēli izstarojumu pārejām eksistē arī bezizstarojuma pārejas gan no S_n , gan T_n . Svārstību relaksācija (SR) - tā ir pāreja starp svārstību līmeņiem, enerģiju izkliedējot apkārtnei. Bezizstarojuma pāreja (BP) ir elektronu pāreja no augstāka līmeņa uz zemāku līmeni bez izstarojuma, nemainot spina virzienu. Spina konversija (SK), ir elektronu pāreja no singleta līmeņiem uz tripleta līmeni.



2.8. attēls. Vienkāršotas potenciālās enerģijas līknes pamata un pirmajam ierosinātajam singleta līmenim ar svārstību līmeņiem. Bultas parāda iespējamās elektronu pārejas absorbcijas (kreisajā pusē) un luminescences (labajā pusē) gadījumā, kā arī spoguļsimetrijas, starp absorbcijas un emisijas spektriem, rašanās iemeslu. [17]

Iepriekš apskatītā modelī netika ņemta vērā kodolu ietekme uz optiskās pārejas procesiem. Kā redzams 2.8. attēlā, molekulai pārejot no pamata stāvokļa uz ierosināto, molekulas kodoli vēl nav pielāgojušies jaunam elektronu sistēmas izkārtojumam, to nosaka Franka-Kondona princips. Līdz ar to molekula nepāriet uz pirmo ierosinātā līmeņa zemāko svārstību līmeni, bet uz augstākiem svārstību līmeņiem. Tad molekula relaksē uz zemāku svārstību līmeni un tikai tad pāriet uz pamatstāvokļa augstāku svārstības līmeni, izstarojot gaismu. Tādēļ ierosmes enerģija būs lielāka par fluorescences enerģiju. Atšķirību starp absorbcijas un luminescences enerģijām sauc par

Stoksa nobīdi. Kā arī var novērot spoguļsimetriju starp absorbcijas un luminiscences spektriem (skat. 2.8. attēlu). Eksistē vairāki izņēmumi, kad spoguļsimetrija var neizpildīties, piemēram, divu molekulu kompleksa veidošanās gadījumā, kas dod papildus eksimēra vai eksiplekša luminiscenci.

2.3 Organisko vielu optiskās īpašības

Absorbētās un emitētās gaismas enerģijas ir atkarīgas no molekulas elektronu pārnesei procesiem (skat. 2.2. nodaļu). Makroskopiskās optiskās īpašības ir absorbcijas spektrs, kas ir ekstinkcijas un absorbcijas koeficientu atkarība no viļņa garuma, emisijas spektrs un fotoluminiscences kvantu iznākums.

2.3.1 Absorbcija

Molekulārā līmenī gaismas absorbcija ir apskatīta 2.2. nodaļā. Makroskopiski gaismas absorbciju apraksta Lamberta - Bēra likums, kurš nosaka gaismas intensitātes samazinājumu, tai ejot caur absorbējošu vidi. Noteiktam viļņa garumam to var uzrakstīt:

$$D(\lambda) = \lg\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \alpha(\lambda)z \lg e, \quad 2-1$$

kur $D(\lambda)$ – optiskais blīvums, I_0 – krītošās gaismas intensitāte, I – cauri izgājušī gaismas intensitāte, $\alpha(\lambda)$ – absorbcijas koeficients (mērvienība cm^{-1}) un z – optiskā ceļa garums. Formula 2-1 attiecas uz plānajām kārtiņām. Šķīdumiem šī formula tiek pārveidota sekojoši:

$$D(\lambda) = \lg\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \varepsilon(\lambda)Cz \lg e, \quad 2-2$$

kur $\varepsilon(\lambda)$ – ekstinkcijas koeficients (mērvienība $\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) un C – vielas koncentrācija šķīdumā molos uz litru. Kā redzams, šajā gadījumā tiek ņemta vērā molekulu koncentrācija šķīdumā, līdz ar to ekstinkcijas koeficients raksturo tieši molekulu.

Organiskām vielām ekstinkcijas koeficients absorbcijas maksimumā mainās no dažiem desmitiem līdz pat vairāk nekā simts tūkstošiem $\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$. [18–20] Tas nozīmē, ka organiskās vielas labi spēj absorbēt gaismu.

Vēl viens ne mazāk būtisks raksturlielums ir molekulas absorbcijas šķērsriezums ($\sigma(\lambda)$), kuru aprēķina:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N}, \quad 2-3$$

kur N – daļiņu skaits tilpuma vienībā.[16]

2.3.2 Fotoluminiscence

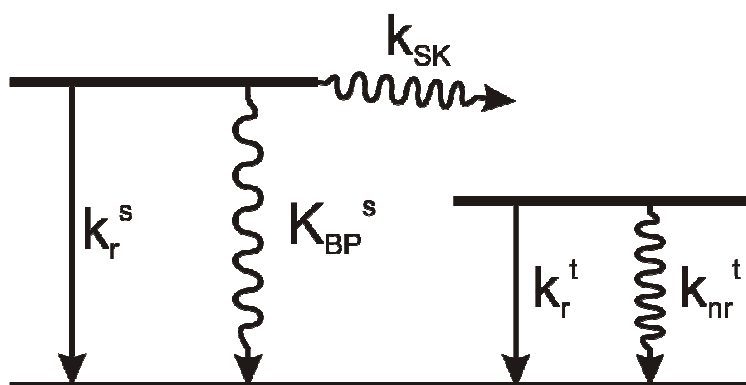
Organiskās vielas ierosinot ar gaismu, tās var izspīdēt. Tas ir saistīts ar ierosinātā stāvokļa pāriešanu pamata stāvoklī (skat. 2.2. nodaļu). Parasti organiskajos materiālos var novērot fluorescenci. Fosforescenci ļoti labi var novērot organiskiem metāla kompleksiem [21–24]. Protams, ir jāņem vērā, ka ne visi ierosinātie stāvokļi relaksē, izstarojot gaismu. Daļā gadījumu notiek bezizstarojumu pārejas.

2.3.2.1 Fotoluminiscences dzišanas laiks un kvantu iznākums

Fotoluminiscence tiek raksturota ar luminiscences dzišanas laiku, bet aprēķinos vairāk tiek izmantots pārejas ātrums. Pārejas ātrums ir apgriezti proporcionāls dzišanas laikam:

$$\kappa = \frac{1}{\tau}, \quad 2-4$$

kur κ – pārejas ātrums no ierosinātā stāvokļa uz pamatstāvokli un τ – ierosināto stāvokļu dzišanas laiks. Pārejas ātrumi tiek definēti vairākiem procesiem (skat. 2.9. attēlā).



2.9. attēls. Pārejas ātrums organiskajā molekulā. κ_r^s – izstarojuma (fluorescences) pārejas ātrums, κ_{BP}^s – bezizstarojuma pārejas ātrums no singleta uz singleta līmeni, κ_{SK}^s – bezizstarojuma pārejas ātrums no singleta uz tripleta līmeni, κ_r^t – izstarojuma (fosforescences) pārejas ātrums, κ_{nr}^t – bezizstarojuma pārejas ātrums no tripleta uz singleta līmeni

Visas pārejas var sadalīt divās grupās - izstarojuma un bezizstarojuma pārejas. Apskatot pārejas no singleta līmeņiem, bezizstarojuma pārejas ātrums ir summa no pārejas ātruma no singleta uz singleta līmeni un pārejas ātruma no singleta uz tripleta līmeni:

$$K_{nr}^s = K_{BP}^s + K_{SK}^s \quad 2-5$$

Tālākā tekstā tiks apspriests pārejas ātrums tikai no singleta līmeņiem, tādēļ vienkāršības labad pie apzīmējumiem netiks lietots burts *S*. Zinot izstarojuma un bezizstarojuma pārejas ātrumu, var noteikt ierosināto stāvokļu dzīves laiku:

$$\tau = \frac{1}{K} = \frac{1}{K_{nr} + K_r} \quad 2-6$$

Fotoluminiscences laika konstanti parasti var noteikt mērot fotoluminiscences intensitātes izmaiņu laikā, pie nosacījuma, ka ierosmes laiks ir īsāks par luminiscences dzišanas laiku.

Fotoluminiscences efektivitāti nosaka fotoluminiscences kvantu iznākums, kas ir attiecība starp izstaroto un absorbēto fonu sakaitu:

$$\phi = \frac{N_{izs}}{N_{abs}}, \quad 2-7$$

kur ϕ - fotoluminiscences kvantu iznākums, N_{izs} – izstaroto fonu skaits, N_{abs} – absorbēto fonu skaits. Fotoluminiscences kvantu efektivitāti var raksturot arī ar pārejas ātrumiem:

$$\phi = \frac{K_r}{K_{nr} + K_r} \quad 2-8$$

Tomēr fotoluminiscences kvantu iznākumu eksperimentāli nosaka no līdzsvara mērījuma, kad paraugs tiek nepārtraukti apgaismots un vienlaicīgi savākta visa no parauga izstarotā gaisma. Tad kvantu iznākumu aprēķina:

$$\phi = \frac{I_F}{\alpha z I_0}, \quad 2-9$$

kur I_F – fotoluminiscences intensitāte, α – absorbcijas koeficients, z – optiskā ceļa garums, I_0 – krītošās gaismas intensitāte.

Izstarojuma un bezizstarojuma pārejas ātrumu aprēķina, izmantojot 2-8 formulu, ja eksperimentāli ir noteikts fotoluminiscences kvantu iznākums un ierosinātā stāvokļa dzīves laiks. Jāņem vērā, ka formulas 2-6 un 2-8 ir iespējams pielietot tikai gadījumos, kad luminiscences dzišana ir vien eksponenciāls process. Parasti to novēro molekulām šķīdumā un tas nozīmē, ka starpmolekulārā mijiedarbība ir neievērojama [19, 25, 26]. Cietā kārtiņā starp molekulām ir mazāki attālumi un pastāv lielāka mijiedarbība, tādēļ luminiscences dzišana kļūst par daudzu eksponentu procesu.

2.3.2.2 Fotoluminiscences spektrs

Fotoluminiscences spektrs parāda izstaroto fotonu enerģētisko sadalījumu. $S_0 - S_1$ pārejas gadījumā tas arī ataino pārejas ātrumu no S_1 svārstību līmeņiem uz S_0 svārstību līmeņiem (skat. 2.2. nodaļu). Fotoluminiscences spektrs dažkārt satur informāciju par mijiedarbību starp molekulām cietā stāvoklī. Šo informāciju ir iespējams iegūt, salīdzinot luminiscences spektrus šķīdumā un cietā vielā. Mazu koncentrāciju, ar kārtu 10^{-5} mol/l, šķīdumā savstarpējā molekulu mijiedarbība ir neievērojama, tādēļ iegūtais luminiscences spektrs raksturo molekulu. Cietā vielā dažreiz novēro papildus luminiscences joslas rašanos, parasti garāko viļņu pusē, kas saistīts ar eksimēru luminiscenci (divu molekulu spēcīgas mijiedarbības dēļ ierosinātās molekulas enerģētiskie līmeņi izmainās) [27, 28], eksipleksa luminiscenci (luminiscence, kas rodas elektronam pārejot no vienas molekulas augstākā līmeņa uz citas molekulas zemāko līmeni) [29] vai kādu citu efektu.

Organiskās vielas fotoluminiscences spektra maksimuma atrašanās vieta var mainīties atkarībā no apkārtējās vides dielektriskās caurlaidības. Parasti to novēro vielai dažādos šķīdinātājos. Efektu sauc par solvatohromiju. Maksimuma pārvirze uz sarkano pusi palielinoties šķīdinātāja dielektriskai caurlaidībai, sauc par batohromijas nobīdi (pozitīvā solvatohromija) un pretēju par hipsohromijas nobīdi (negatīvā solvatohromija). [30] Šo efektu novēro arī cietos šķīdumos, piemēram, molekulas iešķīdinātas polimērā [31].

2.3.3 Aktīvās vides nosacījumi gaismas pastiprināšanai

Sistēmā radītās vai ievadītās gaismas pastiprināšanai ir nepieciešama stimulētā emisija sistēmā. Stimulētā emisija ir process, kad ierosināts stāvoklis mijiedarbības ar fotonu dēļ pāriet pamata stāvoklī, izspīdinot fotonu. Šis process ir koherents, līdz ar to ir

nepieciešams, lai iedarbības fotona enerģija ir vienāda ar molekulas pārejas enerģiju no ierosinātā uz pamata stāvokli. Izstarotam fotonam ir tāda pati enerģija, fāze un polarizācija kā ierosinošam fotonam. Tālāk šie fotoni var iedarboties uz citām ierosinātām molekulām un radīt papildus fotonus, tādējādi veidojas lavīnveida fononu radīšanas process ar vienādu enerģiju, fāzi un polarizāciju. Lai varētu veidoties lavīnveida process ir nepieciešama inversā apdzīvotība. Šie procesi ir galvenais nosacījums lāzera darbībai.

Gaismas pastiprinājumu vielā, kas raksturo par cik kārtām ir pastiprināta gaisma, izsaka sakarība:

$$P_p(\lambda) = \lg \frac{I}{I_0} = (\sigma_{em}(\lambda) - \sigma^*(\lambda))n^*l, \quad 2-10$$

kur $P_p(\lambda)$ – gaismas pastiprinājums, I_0 – krītošās gaismas intensitāte, I – cauri izgājušī gaismas intensitāte, $\sigma_{em}(\lambda)$ – stimulētās emisijas šķērsgriezums, $\sigma^*(\lambda)$ – ierosinātā stāvokļa absorbcijas šķērsgriezums, n^* – molekulu skaits ierosinātā stāvoklī, l – aktīvās vides garums.

Bet tajā pašā laikā gaisma tiek absorbēta:

$$D(\lambda) = \lg \frac{I_0}{I} = \sigma(\lambda)n_p l = \sigma(\lambda)(N - n^*)l, \quad 2-11$$

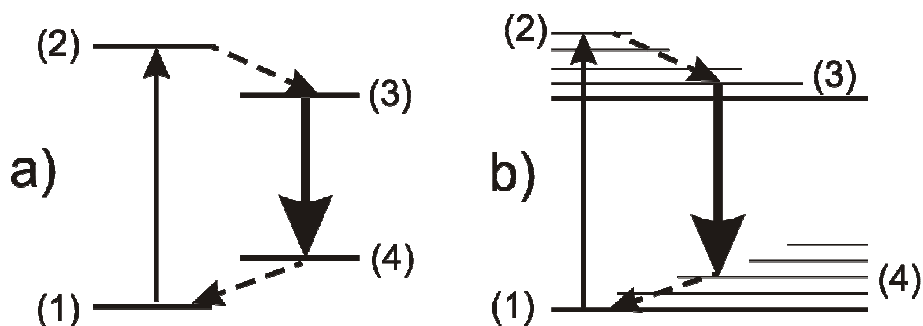
kur $D(\lambda)$ – optiskais blīvums, $\sigma(\lambda)$ – pamata stāvokļa absorbcijas šķērsgriezums, n_p – molekulu skaits pamata stāvoklī, N – kopējais molekulu skaits, n^* – molekulu skaits ierosinātā stāvoklī.

Gaisma aktīvajā vidē var būt pastiprināta tikai tad, kad formulu 2-10 un 2-11 starpība būs pozitīva. Šo starpību sauc par vides pastiprinājuma koeficientu:

$$P_{vid}(\lambda) = ((\sigma_{em}(\lambda) - \sigma^*(\lambda))n^* - \sigma(\lambda)(N - n^*))l \quad 2-12$$

Kā redzams 2-12 formulā par gaismas pastiprinājumu sistēmā var runāt tikai tad, kad stimulētās emisijas šķērsgriezums būs lielāks par ierosināto stāvokļu absorbcijas šķērsgriezumu. Tas ir nepieciešamais nosacījums, bet jāņem vērā ka sistēmas pastiprinājuma koeficients ir atkarīgs arī no molekulu skaita ierosinātā stāvoklī un sistēmas garuma. Lielāks pastiprinājums būs, ja molekulas ierosinātā stāvoklī būs vairāk par molekulām pamata stāvoklī, ko sauc par inverso apdzīvotību. Neorganiskās vielās to var panākt ar vairāk kā divu līmeņu shēmu. Viena no efektīgākajām ir tā saucamā četru līmeņu shēmu (skat. 2.10. attēlu), kur var realizēt vienas vai vairāku vielu ietvaros. Divu vielu gadījumā process notiek sekojoši: absorbcijas rezultātā elektrons tiek pārņemts no

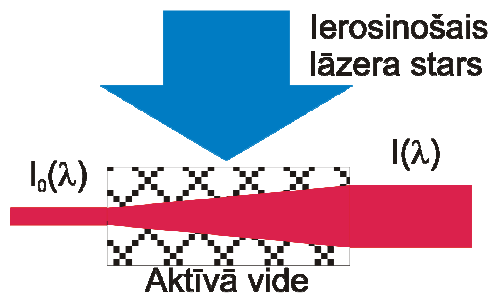
zemākā (1) uz augstāko līmeni (2) (viena atoma robežās), un tad bezizstarojuma ceļā uz otra atoma augstāko līmeni (3). Šī līmeņa dzīves laiks ir salīdzinoši liels, un tiek panākta apdzīvotības inversija pret līmeni (4), kas ir otra atoma pamata līmenis. Kā klasiskāko četru līmeņu lāzeru var nosaukt Nd:YAG. Organiskajās vielās četru līmeņu shēmu arī var realizēt gan vienas molekulas, gan divu molekulu ietvaros (skat. 2.10. attēlu). Molekula tiek ierosināta no pamatstāvokļa zemākā svārstību līmeņa (1) uz pirmo ierosināto augstāku svārstību līmeni (2). Pēc tam molekula relaksē uz zemāku svārstību līmeni (3). Inversā apdzīvotība tiek realizēta starp (3) un (4) līmeni.



2.10. attēls. Četru līmeņu shēma a) neorganiskajos materiālos un b) organiskajā molekulā.

2.3.3.1 Lāzera gaismas intensitātes pastiprināšana

Vide, kurā ir iegūta inversā apdzīvotība, var kalpot kā lāzera intensitātes pastiprinātājs. Shematiskais attēlojums ir parādīts 2.11. attēlā. Sistēmu apgaismo pie viļņa



2.11. attēls. Lāzera stara pastiprināšanas shēma.

garuma, kuru sistēma absorbē. Tajā pašā laikā caur sistēmu tiek laists cauri lāzera stars, kurš ir jāpastiprina. Šī stara intensitāte ir I_0 , un tā viļņa garumam ir jābūt tādā, kurš var izraisīt stimulēto emisiju. Staram ejot cauri sistēmai, tas tiek pastiprināts un gala rezultātā tiek iegūts lāzera stars ar lielāku intensitāti, kuru var aprēķināt pēc formulas:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\{[(\sigma_{em}(\lambda) - \sigma^*(\lambda))n^* - \sigma(\lambda)(N - n^*)]l\} \quad 2-13$$

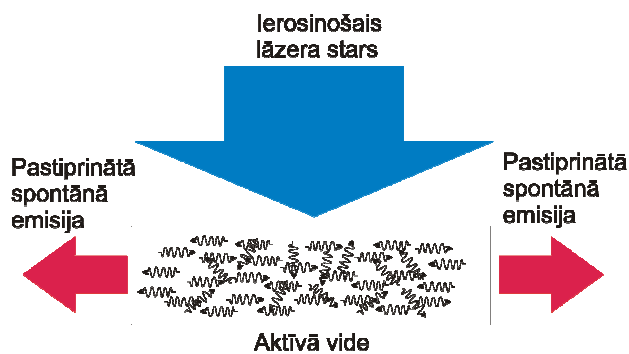
Intensitāte lāzera staram pieaug eksponenciāli, un tas ir saistīts ar stimulētās emisijas procesiem. Eksponentes pakāpes rādītājs ir jau iepriekš pieminētais (skat. 2.3.3. nodaļu) vides pastiprinājuma koeficients.

2.3.3.2 Pastiprinātā spontānā emisija

Pastiprinātās spontānās emisijas gadījumā tiek pastiprināta tā gaisma, kura radusies pēc spontānās emisijas. Tas nozīmē, ka tiek pastiprināta daļa no luminiscences spektra. Pastiprinātās gaismas intensitāti var uzrakstīt līdzīgi kā 2-13. formulu, tikai pievadītās gaismas intensitātes vietā ir jāliek spontānās emisijas jeb fotoluminiscences intensitāte $I_F(\lambda)$:

$$I(\lambda) = I_F(\lambda) \exp\{[(\sigma_{em}(\lambda) - \sigma^*(\lambda))n^* - \sigma(\lambda)(N - n^*)]l\} \quad 2-14$$

No šīs sakarības var redzēt, ka gaismas intensitāte pieaug eksponenciāli ar pakāpi aktīvās vides garums. No tā var secināt, ka lielākais pastiprinājums būs garākās iedarbības ass virzienā un tas ir parādīts 2.12. attēlā.

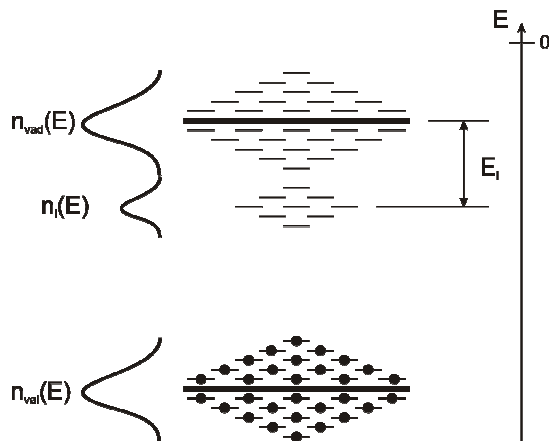


2.12. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas shēma.

2.4 Organisko plāno kārtiņu elektriskās īpašības un defektu radīto lamatu līmeņu pētīšanas metodes

Organiskajām molekulām var noteikt molekulas jonizācijas enerģiju un elektrona afinitātes enerģiju, kas raksturo elektronu pēdējo aizņemto un pirmo neaizņemto enerģētisko līmeni. To veidošanās pamati ir aprakstīti 2.1.3. nodaļā. Molekulām veidojot kristālus vai plānas kārtiņas, šie līmeņi rada elektronu un caurumu vadāmības līmeņus. Dažādi defekti vai nehomogenitātes var veidot papildus līmeņus starp elektronu un caurumu vadāmības līmeņiem (skat. 2.13. attēlu), kuri darbojas kā lādiņu nesēju lamatu līmeņi. Parasti šo līmeņu izvietojumu pa enerģijām apraksta ar Gausa sadalījumu.

Plāno kārtiņu enerģētisko līmeņu izpēte ļauj secināt par vielas pielietojanas iespējām elektronikā ierīcēs. Viena no plašāk pielietotajām izolatoru un augstomīgu



2.13. attēls. Organisko plāno kārtiņu enerģētiskā struktūra ar lokālo līmeņu Gausa sadalījumu.
 $n_{\text{vad}}(E)$, $n_{\text{val}}(E)$ – Gausa tipa lamatu grupas sadalījums pie elektronu un caurumu vadāmības līmeņiem, $n_i(E)$ - Gausa tipa lamatu grupas sadalījums aizliegtu enerģiju spraugā, E_g – lamatu grupas enerģētiskais dziļums.

pusvadītāju lokālo enerģētisko līmeņu pētīšanas metodēm ir telpas lādiņu ierobežoto strāvu metode (TLIS) [32].

2.4.1 Telpas lādiņu ierobežoto strāvu metode (TLIS)

Metode balstās uz monopolāru lādiņu (tikai elektronu vai caurumu) injekciju plānā kārtiņā no omiska kontakta. Teorētiski omiskais kontakts ir neierobežots lādiņu nesēju avots. Tātad metāls-pusvadītājs kontaktvietā ir bezgalīgi daudz lādiņu nesēju. Eksperimentālos apstākļos tādu iegūt ir ļoti grūti, tādēļ runā par kvaziomisku kontaktu, kur lādiņesēju koncentrācija kontaktvirsmā ir daudz reižu lielāka par brīviem lādiņesējiem pusvadītāju plānā kārtiņā.

TLIS metodes pirmsākumi ir Motta un Gerni darbi, kurus pusvadītājiem attīstīja Rouzs un Lamperts [33–35].

TLIS galvenā īpašība ir tumsas strāvas blīvuma (j) superlineārā atkarība no sprieguma (U):

$$j \sim U^n, \tag{2-15}$$

kur $n \geq 2$, kā arī tumsas strāvas blīvuma (j) sublineārā atkarība no plāno kārtiņu biezuma (l):

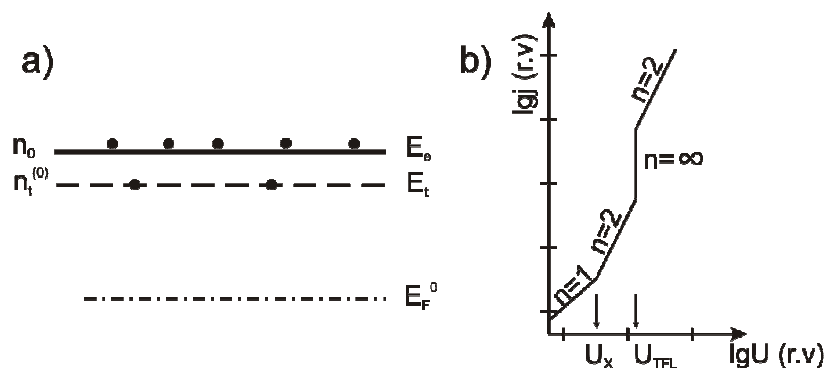
$$j \sim \frac{1}{l^p}, \tag{2-16}$$

kur $p \geq 3$.

Šo atkarību forma satur informāciju par lādiņu nesēju lamatu līmeņiem un enerģētisko novietojumu. Daudz plašāk pēta tumsas strāvas atkarību no sprieguma (voltampēru raksturlīkni), nevis no parauga biezuma. Tas ir saistīts ar vienkāršāku eksperimenta realizāciju voltampēru raksturlīkņu iegūšanas gadījumā. Metodes pielietošanai ir nepieciešams, lai tilpuma efekti prevalētu pār virsmas (robežvirsmas) efektiem. Pie plānām kārtiņām šo nosacījumu nevar izpildīt, tādēļ kārtiņām jābūt vismaz 400 nm biežām. [36]

2.4.1.1 Voltampēru raksturlīkne TLIS režīmā

Vieglākai izpratnei apskatīsim voltampēru raksturlīkni sistēmai ar diskreto elektronu lamatu līmeni, kura parādīta 2.14. a attēlā. Lamatu aizpildīšanos nosaka līdzsvars starp lamatās saķertiem lādiņnesējiem un termiski atbrīvotiem lādiņiem. Viens no TLIS teorijas galvenajiem pieņēmumiem ir tas, ka uzliktais spriegums neizjauc šo līdzsvara stāvokli. Līdz ar to var secināt, ka saķerto lādiņu nesēju koncentrācija ir atkarīga no brīvo lādiņu nesēju koncentrācijas, kuri ir injicēti no elektrodiem. Aizpildoties lamatu līmeņiem, notiek Fermī līmeņa pārbīde, un šo jauno līmeni sauc par Fermī kvazilīmeni.



2.14. attēls. a) Diskrēti enerģētiskie līmeņi pusvadītājā. n_0 un $n_t^{(0)}$ – brīvo un saķerto lādiņu nesēju koncentrācija, E_c – elektronu vadāmības enerģētiskais līmenis, E_t – elektronu lamatu enerģētiskais līmenis, E_F^0 – Fermī līmenis. b) TLIS režīma voltampēru raksturlīkne dubulti logaritmiskā skalā. U_x – spriegums, pie kura pāriet no omiskās uz superlineāro daļu, U_{TFL} – spriegums, pie kura tiek aizpildītas lamatas.

Voltampēru raksturlīknes analīzei parasti izmanto abu lielumu logaritmisko skalu (skat. 2.14. b attēlu). Līdz ar to slīpuma koeficientu nosaka sprieguma pakāpes rādītājs. Pie maziem spriegumiem, kad injicēto lādiņu nesēju koncentrācija ir daudz mazāka par pašvielas lādiņu nesēju koncentrāciju, slīpuma koeficients ir viens. Šo apgabalu sauc par omisko daļu. Pie sprieguma U_x slīpuma koeficients mainās uz divi:

$$U_x = \frac{en_0 l^2}{\varepsilon}, \quad 2-17$$

kur e – elektronu lādiņš, n_0 – brīvo lādiņu nesēju koncentrācija, l – parauga biezums, ε – vielas dielektriskā caurlaidība. Otro apgabalu sauc par TLIS seklo lamatu kvadrātisko daļu. Šajā apgabalā notiek lādiņu nesēju injekcija paraugā, bet vēl joprojām vielā ir neaizpildīti lamatu līmeņi. Strāvas atkarību no sprieguma raksturo Čailda likums:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{U^2}{l^2}, \quad 2-18$$

kur μ - brīvo lādiņu nesēju dreifa kustīgums.

Palielinot spriegumu, kvazi-Fermī līmenis šķērso lādiņu nesēju diskreto lamatu līmeni. Voltampēru raksturlīknē tas parādās kā apgabals, kur slīpuma koeficients ir bezgalība. Lamatu aizpildīšanas spriegumu U_{TFL} izsaka sakarība:

$$U_{TFL} = \frac{eN_t l^2}{\varepsilon}, \quad 2-19$$

kur N_t – lamatu koncentrācija.

Pie lielākiem spriegumiem nekā U_{TFL} atkal var novērot kvadrātisku strāvas stipruma atkarību no sprieguma. To var aprakstīt ar to pašu Čailda likumu (skat. 2.18. formulu).

2.4.1.2 Lokālo lādiņu nesēju lamatu stāvokļu noteikšana ar temperatūras modulēto telpas lādiņu ierobežoto strāvu metodi

Temperatūras modulētā telpas lādiņu ierobežoto strāvu metode (TM-TLIS) dod iespēju noteikt lādiņu nesēju lamatu līmeņus kārtiņās. Metodi izstrādāja S. Nešpureks ar līdzautoriem un attīstīja F. Šauers ar līdzautoriem [37–39]. Tās būtība balstās uz lādiņu nesēju aktivācijas enerģijas noteikšanu. To iegūst no strāvas atkarības no temperatūras ar tā saucamās „frakcionētās dzesēšanas” tehniku. Caur paraugu plūstošā strāva ir eksponenciāli atkarīga no temperatūras:

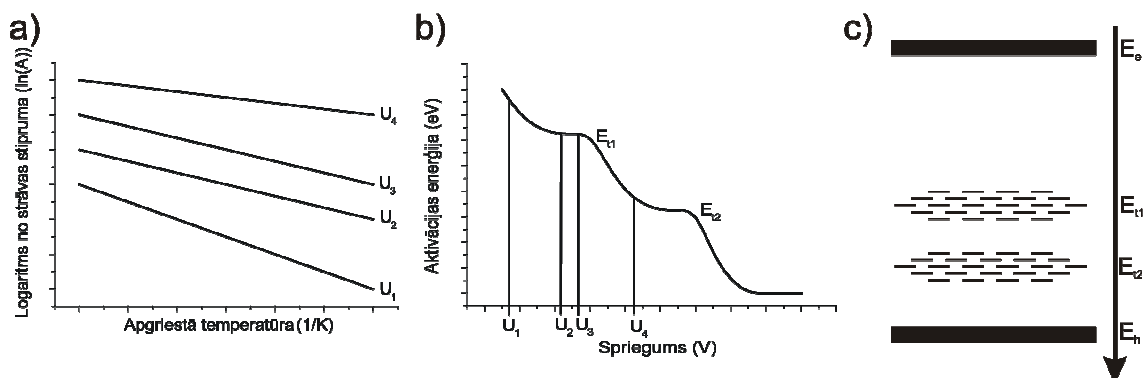
$$I_S = I_{S0} e^{\frac{E_A}{kT_0}}, \quad 2-20$$

kur I_S un I_{S0} – strāvas stiprums, E_A – aktivācijas enerģija, k – Bolcmaņa konstante un T_0 – temperatūra. Izmērot strāvas stiprumu noteiktā temperatūras apgabalā, izmantojot 2-20 formulu, var izteikt aktivācijas enerģiju:

$$E_A = k \frac{\Delta \ln(I_S)}{\Delta \ln(1/T_0)}$$

2-21

Pie katra sprieguma tiek iegūta aktivācijas enerģija, kura dod Fermī kvazilīmeņa stāvokli. Līdz ar to aktivācijas enerģijas atkarība no sprieguma parāda lādiņu nesēju lamatu enerģētisko sadalījumu aizliegtās enerģijas spraugā (skat. 2.15. attēlu).

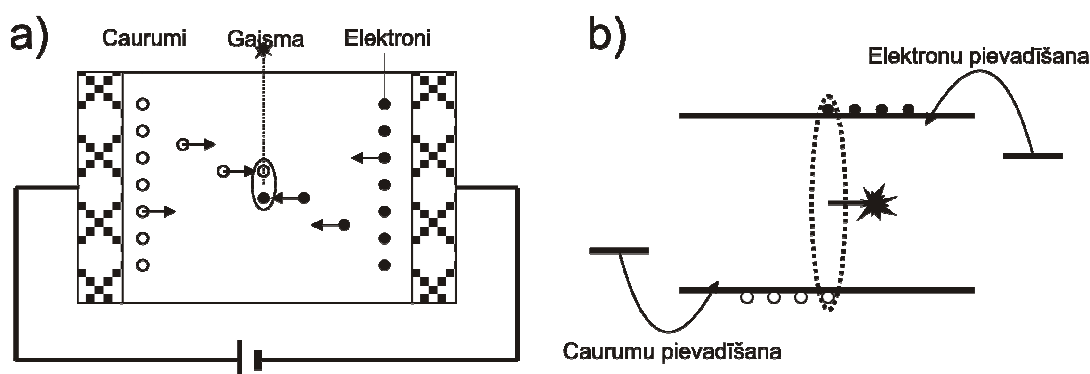


2.15. attēls. a) Strāvas stipruma atkarība no temperatūras pie dažādiem spriegumiem. b) Aktivācijas enerģijas atkarība no sprieguma. Plato grafikā parāda divus lamatu līmeņus. c) Lamatu enerģētiskais sadalījums aizliegtās enerģijas spraugā.

Aktivācijas enerģijas vērtības nemainās, kad tiek aizpildītas lādiņu nesēju lamatas. Zinot spriegumu, pie kura aizpildās lamatu līmenis, var notiekt šīs lamatu grupas blīvumu, izmantojot 2-19. formulu. [40]

2.5 Elektroluminiscence organiskajās vielās

Elektroluminiscence ir gaismas rašanās vielā, caur to plūstot elektriskai strāvai. Izšķir trīs veidu elektroluminiscences rašanās mehānismus: lielu elektrisko lauku, sadursmju jonizācijas un rekombinācijas elektroluminiscence [41]. Pirmie divi

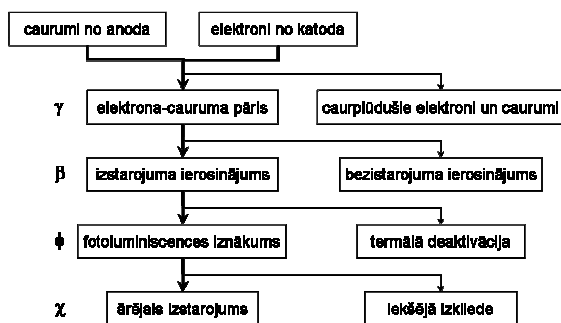


2.16. attēls. Elektronu un caurumu rekombinācijas elektroluminiscence. a) shematiskais attēlojums un b) enerģētiskie līmeņi.

mehānismi ir saistīti ar lieliem elektriskiem laukiem, kuri robežojas vai pārsniedz

organisko pusvadītāju caursites laukus. Tādēļ organiskajām vielām izpildās trešais elektroluminiscences mehānisms. Tā būtība ir elektronu un caurumu rekombinācija vienā molekulā. Elektroni un caurumi tiek injicēti no elektrodiem un elektriskā lauka ietekmē (dreifa kustība) kustās no vienas molekulas uz otru, līdz abi tiek satverti vienā molekulā un rekombinējas (skat. 2.16. attēlu).

Šāda veida elektroluminiscences kvantu efektivitāte ir atkarīga no četrus procesu efektivitātes, kuras secīgi ir parādītas 2.17. attēlā. Sākumā no elektrodiem tiek injicēti



2.17. attēls. Rekombinācijas elektroluminiscences elementāro procesu shematisks atainojums. [42]

lādiņi. Injicēto lādiņu daudzums ir atkarīgs no enerģētiskām barjerām, kas rodas metāls/organiskā viela robežvirsmā. Sliktas injekcijas gadījumā elektroluminiscenci novēro pie lielākiem uzliktiem spriegumiem, tādēļ, lai samazinātu barjeru, izmanto speciālus starpslāņus. Pēc injekcijas pastāv divas iespējas. Elektrons un caurums tiek satverts vienā molekulā un veidojas ierosināts stāvoklis, vai vienkārši izplūst cauri paraugam veidojot noplūdes strāvu. Varbūtību elektronam un caurumam veidot ierosinātu stāvokli apzīmē ar γ un sabalansētu injicēto lādiņnesēju gadījumā tā var būt 1. Pēc spinu statistikas veidojas viens singleta un trīs tripleta ierosinātie stāvokļi. Tā kā fluorescējošās molekulās atļauta ir pāreja tikai no singleta līmeņiem, tad varbūtība izveidoties izstarojuma ierosinājumam β ir 0.25. Ierosinātais singleta stāvoklis nenodrošina gaismas izstarošanu, tam pārejot uz pamata stāvokli. Tas var notikt ar noteiktu varbūtību, kuru parasti raksturo ar fotoluminiscences kvantu iznākumu ϕ . Ideālā gadījumā tas var būt 1. Organiskā gaismu emitējošā diode sastāv no vairākiem slāņiem, kuri secīgi tiek uzklāti uz pamatnes. Par pamatni visbiežāk izmanto plakanu stiklu. Elektroluminiscējošais slānis atrodas pa vidu visiem slāņiem, un ģenerētai gaismai ir jāizkļūst no parauga. Turklāt tiek ņemta vērā tikai tā gaismas daļa, kas tiek izstarota no parauga virsmas un apzīmē ar koeficientu χ . To traucē izdarīt atstarošanās no vairākām robežvirsmām, kur visatstarojošākā ir stikls/gaiss. Pieņemot, ka

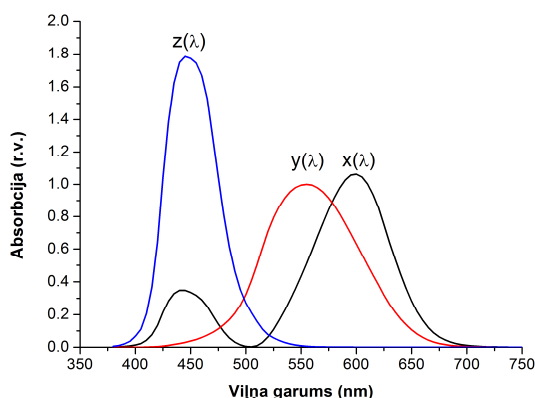
elektroluminiscējošā slānī ir punktveida starojumi, tad plakana stikla gadījumā tikai piektā daļa no iekšpusē ģenerētās gaismas izspīd no parauga. Pārējā gaismas daļa tiek iesprostota viļņvadā un izspīd gar parauga malām, nevis perpendikulāri parauga virsmai.

Visu iepriekš pieminēto varbūtību reizinājums dod elektroluminiscences kvantu efektivitāti konkrētai izveidotai struktūrai, kas raksturo no parauga izstaroto fotonu skaitu pret paraugā injecēto lādiņnesēju skaitu. Pieņemot, ka izpildās visas maksimāli iespējamās varbūtības, tad fluorescējošiem savienojumiem maksimāli iespējamā elektroluminiscences kvantu efektivitāte ir 5%. [42]

Elektroluminiscenci antracēna kristālos 1963.gadā pirmo reizi parādīja Poup ar līdzautoriem [43].

2.5.1 Elektroluminiscences spektrālais raksturojums

Elektroluminiscenci, tāpat kā jebkuru luminiscenci, raksturo ar tās spektru un intensitāti. Parasti fotoluminiscencē izmanto radiometrijas mērvienības, piemēram, vatus (W), gaismas intensitātes raksturošanai. Elektroluminiscences raksturošanai vairāk izmanto fotometrijas mērvienības, piemēram, kandelas (cd) un lūmenus (lm). Šie lielumi ir saistīti ar cilvēka acs gaismas uztveri. Cilvēka acī ir 3 veida receptoriem, kas spēj saskatīt īsos, vidējos un garos gaismas viļņus. Vidēja mēroga cilvēka katra receptora absorbcijas līknes ir parādīta 2.18. attēlā. Tiem var uzdot funkcijas $x(\lambda)$, $y(\lambda)$



2.18. attēls. Cilvēku acs receptoru normētas absorbcijas līknes (paskaidrojums tekstā) un $z(\lambda)$, kas attiecīgi būtu sarkanās, zaļās un zilās gaismas absorbcija. Šīs funkcijas izveidoja Starptautiskā apgaismojuma komisija (angļu val. – International Commission on Illumination CIE).

Cilvēks gaismu nejūt tā, kā to var reģistrēt kalibrēts spektrometrs, jo šo absorbcijas līkņu summa ir atkarīga no viļņu garuma un nav konstants lielums. Cilvēks

zaļo gaismu jūt labāk nekā sarkano. Tādēļ gaismas krāsa un intensitāte, ko izmēra spektrometrā, var atšķirties no tā, ko redz cilvēki.

Parastie detektori ir kalibrēti, lai gaismas intensitāti varētu izmērīt radiometrijas vienībās. Šīs vienības var konvertēt uz fotometrijas vienībām ar $y(\lambda)$ funkcijas palīdzību, kuru dēvē par dienas apgaismojuma funkciju (angļu val. - photopic luminosity function). Pastāv divi iespējamie veidi gaismas intensitātes iegūšanai fotometrijas vienībās. Pirmā metode balstās uz speciāla filtra pielikšanu pirms detektora. Šī filtra caurlaidībai ir jābūt apgriezti proporcionālai $y(\lambda)$ absorbcijas funkcijai. Šāda filtra izveide ir sarežģīta un parasti ievieš lielas kļūdas [44]. Otrā metode dod daudz precīzāku mērījumu. Šajā gadījumā tiek izmērīts spektrs un gaismas intensitāte radiometrijas mērvienībās un matemātiski pārrēķināts fotometrijas vienībās [45].

Sakarība, kura saista vatus ar lūmeniem ir sekojoša:

$$\Phi = 630 \int_0^{\infty} I(\lambda) y(\lambda) d\lambda, \quad 2-22$$

kur 630 lm/W ir pārejas konstante, $I(\lambda)$ – emitētās gaismas spektrs, $y(\lambda)$ – pārejas funkcija (skat. 2.18. attēlu). Iegūtais lielums ir gaismas jauda, kuru mēra lūmenos, bet daudz būtiskāks lielums ir gaismas spožums, kuru mēra kandelās uz kvadrātmetru. To var aprēķināt ar formulu:

$$L = \frac{\Phi}{2\pi S_L}, \quad 2-23$$

kur S_L ir laukums, no kura gaisma izspīd.

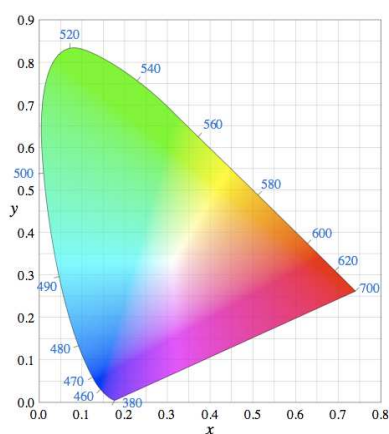
Elektroluminiscences krāsas raksturošanai ne vienmēr izmanto spektru. Biežāk izmanto x un y koordinātes XYZ krāsu paletē, kuru 1931. gadā izveidoja Starptautiskā apgaismojuma komisija. Parasti to sauc par CIE 1931 krāsu telpu (skat. 2.19. attēlu). Tāpat kā fotometrijas lielumos, arī šajā gadījumā svarīga ir acs gaismas uztvere. Krāsu koordinātas var iegūt, zinot emisijas spektru un veicot matemātiskus aprēķinus. Katru līkņu reizinājums ar diodes emitētās gaismas spektrālo enerģijas sadalījumu $I(\lambda)$ dod trīs vērtības X, Y un Z. Matemātiski šī sakarība ir uzrakstīta sekojoši:

$$X = \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \quad Y = \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \quad Z = \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad 2-24$$

Šie vienādojumi ietver sevī divus gaismu raksturojošus lielumus. Spilgtumu, jo katrs no lielumiem ir atkarīgs no izmērītās gaismas intensitātes, un krāsainību (angļu val. - chromaticity), kas parāda X, Y un Z attiecību. Precīzu spilgtumu aprēķina pēc 2-22. formulas, bet krāsainības noteikšanai ir jāveic normēšana. Normēšanu veic, uzskatot, ka $X + Y + Z$ ir visas saņemtās gaismas intensitāte, uz ko arī normē:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, y = \frac{Y}{X + Y + Z}, z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y \quad 2-25$$

Formulās ir redzams, ka x , y un z ir savā starpā saistīti, tādēļ gaismas hromatisma raksturošanai izmanto tikai divus lielumus x un y . Atliekot šos skaitļus krāsu sadalījuma diagrammā (skat. 2.19. attēlu), nosaka emitētās gaismas krāsu.



2.19. attēls. CIE 1931 krāsu telpa

2.5.2 Elektroluminiscences efektivitāte

Elektroluminiscences efektivitāti raksturo trīs lielumi: jaudas, strāvas un kvantu efektivitāte.

Jaudas efektivitāte ir attiecība starp emitētās gaismas jaudu un pievadīto elektrisko jaudu, to izsaka formula:

$$\eta_J = \frac{\Phi}{UI_S}, \quad 2-26$$

kur U – pieliktais spriegums un I_S – caur paraugu plūstošā strāva. Efektivitātes mērvienība ir lm/W [42].

Strāvas efektivitāte ir attiecība starp izstarotās gaismas spilgtumu un strāvas blīvumu:

$$\eta_S = \frac{L}{j}, \quad 2-27$$

kur j – caur paraugu plūstošās strāvas blīvums. Strāvas efektivitātes mērvienība ir cd/A [41].

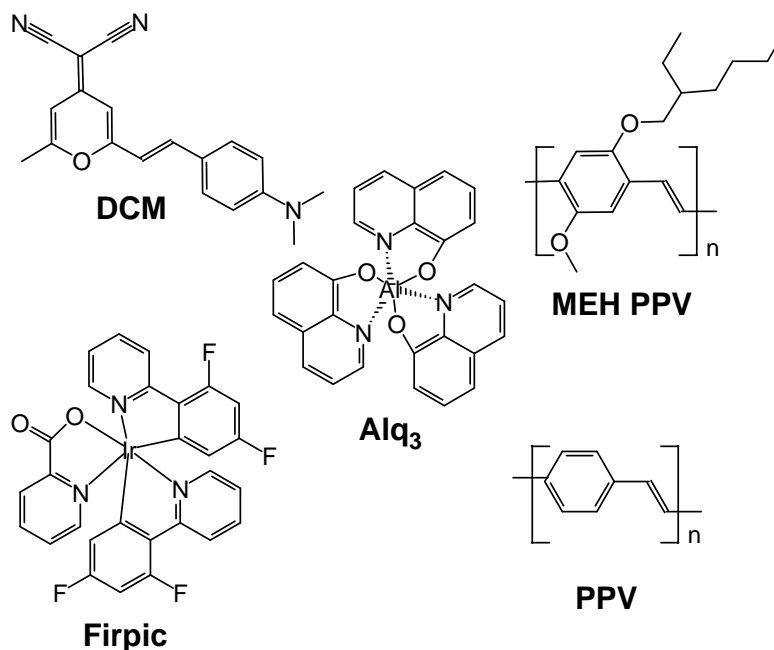
Pēdējā, visgrūtāk izmērāmā, bet fizikāli visbūtiskākā ir kvantu efektivitāte, kas raksturo izstaroto fotonu skaitu pret injicēto lādiņu skaitu:

$$\eta_k = \frac{e}{j} \int \frac{I(\nu)}{h\nu} d\nu, \quad 2-28$$

kur j - caur paraugu plūstošās strāvas blīvums, e – elektrona lādiņš, $I(\nu)$ – gaismas intensitāte, h – Planka konstante, ν – gaismas frekvence [41].

2.6 Organisko vielu klasifikācija: lielmolekulārie un mazmolekulārie savienojumi

Organiskās vielas var iedalīt divās klasēs: mazmolekulārie savienojumi un lielmolekulārie savienojumi, kas ir polimēri. Atšķirība starp šīm vielām ir to struktūra un molekulārais svars. Polimērs ir gara molekula, kura sastāv no atkārtotojām vienībām (monomēriem). Šo vienību skaits vienā molekulā var būt pat vairāki simti tūkstošu,



2.20. attēls. Mazmolekulārie savienojumi: 4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H pirāns (**DCM**), Alumīnija tri-(8-hidroksi-hinolīns) (**Alq₃**), bis[(4,6-difluorfenil)-piridināto-N,C2](pikolināto) Irīdijs (III) (**Firpic**). Polimēri: 2-metoksi-5(2-etilheksiloksi)-1,4-fenilēn-vinilēna kopolimērs (**MEH-PPV**), Polifenilēn-vinilēns (Polifenilēna un vinilēna kopolimērs) (**PPV**)

kurus savā starpā saista kovalentās saites. Mazmolekulārie savienojumi ir molekulas,

kurās nav atkārtotu posmu. Daži klasiskākie elektroluminiscējošie un lāzera krāsvielu mazmolekulārie un polimēra savienojumi ir parādīti 2.20. attēlā. [46–50]

Priekšrocības un trūkumi ir gan mazmolekulāriem savienojumiem, gan polimēriem. Mazmolekulāro savienojumu sintēze ir atkārojama. Polimēru gadījumā pat vienas sintēzes robežās nevar iegūt vienāda garuma molekulas. Vienmēr pastāvēs sadalījums ar visvarbūtīgāko garumu. Līdz ar to pēc katras sintēzes var mainīties gan visvarbūtīgākais garums, gan arī sadalījuma dispersija, kas noved pie atšķirīgām polimēra īpašībām. Vēl jāņem vērā, ka polimērus ir grūtāk attīrīt no nevajadzīgiem piemaisījumiem, kas radušies sintēzes laikā. Šīs nepilnības var iespaidot gan polimēra elektriskās (radīt papildus lādiņu saķeršanās centrus), gan optiskās (samazināt fotoluminiscences kvantu iznākumu) īpašības. Neskatoties uz to, polimēram ir vairākas labas īpašības. Lādiņu pārnese var notikt divos veidos: pa polimēra ķēdi un no vienas molekulas uz otru. Konjugētas polimēra ķēdes gadījumā lādiņa pārnese pa ķēdi ir labāka nekā no vienas molekulas uz otru. Mazmolekulāriem savienojumiem lādiņu pārnese ir tikai no vienas molekulas uz otru, kas var apgrūtināt lādiņu kustīgumu. Cietā stāvoklī polimērs veido amorfu struktūru, salīdzinot ar mazmolekulāriem savienojumiem, kuru lielākā daļa veido kristālisku vai polikristālsiku struktūru. Polikristāliskā struktūrā gaisma var izkliedēties, pasliktinot kārtiņas optiskās īpašības, un kristālu robežas var kalpot kā lādiņu saķeršanas centri, līdz ar to pasliktinot arī elektriskās īpašības.

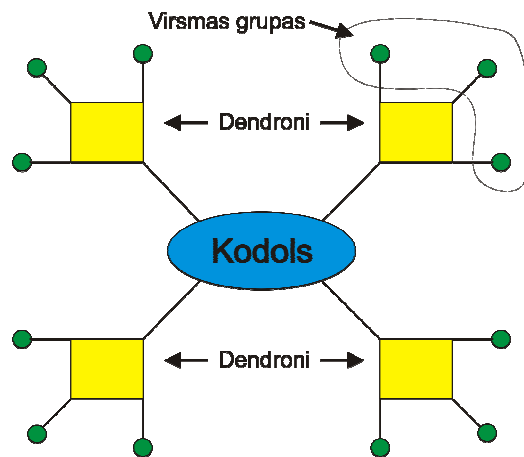
Vēl viena atšķirība ir plānu kārtiņu pagatavošanas tehnoloģijā. Polimēriem izmanto liešanas metodes, piemēram, rotējošā diska metodi, bet mazmolekulāriem savienojumiem tā galvenokārt ir termiskā sublimēšana vakuumā.

Iepriekš pieminētās organisko vielu klases ir populārākās, bet nav vienīgās. Vēl tiek sintezēti oligomēri un dendrimēri ar mērķi apvienot polimēru un mazmolekulāro savienojumu labākās īpašības.

Oligomērs ir īss polimērs. Tas var sastāvēt no diviem, trijiem, četriem utt. monomēriem. Viennozīmīgas definīcijas, kurā brīdī oligomērs kļūst par polimēru, nav, bet sakarā ar mazo monomēru skaitu sintēzes atkārojāmība ir labāka nekā polimēram.

Dendrimēru veido kodols (aktīvā molekula), pie kura uz visām pusēm ir pievienotas papildus daļas, kuras sauc par dendroniem (skat. 2.21. attēlu).[51] Kodols un dendroni var būt vienas un tās pašas molekulas, kuras savā starpā ir saistītas. Dendroni galvenokārt darbojas kā starplikas. Dendronus raksturo pēc paaudzēm. Paaudzi nosaka dendronu skaits no kodola. Piemēram, otrā paaudze ir gadījumā, ja viens dendrons ir piestiprināts pie otra, kurš savukārt ir piestiprināts pie kodola. Plānās

kārtnas no dendroniem var pagatavot no šķīduma, pielietojot liešanas metodi, un to



2.21. attēls. Dendrimēra shematisks attēlojums.

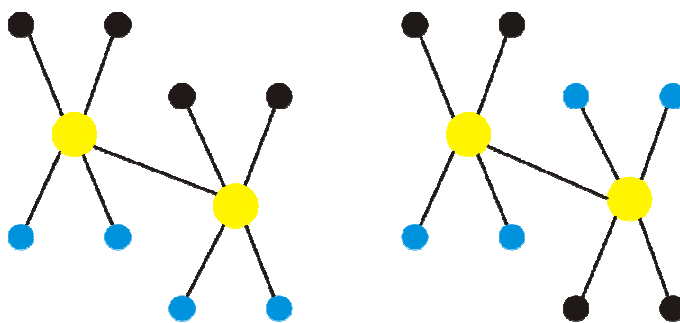
veidotā struktūra galvenokārt ir amorfa. Viena no dendrimēru priekšrocībām ir iespēja mainīt vienu vai otru tā īpašību, neskarot citas īpašības. Piemēram, pamainot kodolu, ir iespējams mainīt optiskās īpašības, bet, ja dendroni paliek tie paši, tad vielas šķīdība paliek nemainīga.

3 LITERATŪRAS APSKATS

Literatūrā ir atrodami daži pētījumi, kas ir saistīti ar dažādiem mazmolekulāriem savienojumiem, kuri veido amorfu struktūru plānas kārtiņas no šķīduma. Tomēr līdz šim nav sintezētas piraniliden fragmentu saturošas molekulas, kuras veidotu amorfu struktūru no šķīduma. Tādēļ literatūras apskats sastāv no divām daļām. Pirmajā daļā ir parādīti līdz šim sintezētie amorfu struktūru veidojoši mazmolekulārie savienojumi, uzrādot to termiskās īpašības un ķīmiskās grupas, kuras veicina amorfas struktūras veidošanos. Otrajā daļā ir apskatīti plašāk pētītie piraniliden fragmentu saturošo savienojumu fizikālās īpašības. Kā arī aplūkoti tādi savienojumi, kuru molekulas ķīmiskā struktūra ir līdzīga šajā darbā pētītajām.

3.1 Amorfu struktūru veidojošas organiskās vielas

Molekulu kopu veidojošo struktūru nosaka molekulu savstarpējā mijiedarbība. „Cietas” molekulas, kurām ir ierobežota iekšmolekulārā kustība, veido kristālisku struktūru. Tādēļ molekulas spēja ieņemt dažādas konformācijas (atšķirīga molekulas ģeometrija, kas saistīta ar rotāciju ap vienkāršo saiti [52] (skat. 3.1. attēlu)) ir viens no amorfas struktūras veidošanās nosacījumiem. Šādu struktūru veidojošas organiskās vielas dažkārt sauc arī par organiskiem stikliem. Polimēru un dendrimēru molekulām konformācijas ir ļoti daudz, kas sekmē amorfas struktūras izveidošanos. Abu veidu vielām amorfu struktūru veido no šķīduma vai kausējuma. Lielākā daļa mazmolekulāro savienojumu veido kristālisku vai polikristālisku struktūru (skat. 2.6. nodaļu), tādēļ atsevišķi izšķir to mazo daļu savienojumu [53–55], kuri veido amorfu struktūru cietā stāvoklī. Šādas vielas sauc par molekulāriem stikliem vai dažkārt arī par



3.1. attēls. Divas dažādu konformāciju molekulas. Tās var izveidot vienādas, ja veic pagriezienu ap vienkāršo saiti pa 180° .

mazmolekulāriem stikliem. Konformāciju skaits normālos apstākļos šajās molekulās ir

ierobežots, tādēļ pārsvarā šīs vielas amorfu struktūru veido pēc termiskās sublimēšanas vakuumā. Sublimēšanas laikā viela tiek uzkaršēta (skat. 4.1.2. nodaļu) un molekulas saņem enerģiju, kas nodrošina rotāciju ap vienkāršo saiti. Molekulai nonākot uz pamatnes, tā strauji atdziest, iesalstot vienā no konformācijām. Katrai no molekulām, iesalstot citā konformācijā, izveidojas amorfa struktūra. Diemžēl dažos gadījumos ilgākā laika periodā termiski sublimēta amorfa struktūra var pāriet polikristāliskā struktūrā.

Nākamais nosacījums ir saistīts ar termiski stabilas amorfas struktūras veidošanos. To veicina spēcīga starpmolekulārā mijiedarbība. Makroskopiski to raksturo ar stiklošanās temperatūru (angļu val. - glass transition) temperatūru un apzīmē T_{st} . Stiklošanās temperatūru var noteikt ar dažādām kalorimetrijas metodēm [56]. Zem šīs temperatūras sistēma ir cietā amorfā stāvoklī, bet virs tās notiek intensīvāka molekulārā kustība, līdz ar to sistēma no cieta stāvokļa pāriet uz superelastīgu.[57]

Apkopojot iepriekš rakstīto var teikt, ka, galvenais amorfu struktūru veidošanās nosacījums ir pēc iespējas vairākas molekulu konformācijas, bet tas nenodrošina augstu stiklošanās temperatūru. To var nodrošināt molekulu spēcīga mijiedarbība, kas ir atkarīga no molekulas struktūras.

3.1.1 Mazmolekulārie savienojumi, kuri veido amorfas struktūras no šķīduma

Parasti amorfu struktūru plānas kārtiņas no mazmolekulāriem savienojumiem iegūst termiskās sublimēšanas procesā, kur viela, nonākot uz pamatnes, tiek strauji atdzesēta. Šāda struktūra ne vienmēr ilglaicīgi saglabājas, jo straujas atdzesēšanas ceļā iegūtās molekulu konformācijas laika gaitā var mainīties, ieņemot tikai vienu konformāciju. Turklāt, ja nav notikusi strauja temperatūras maiņa, piemēram, kārtiņa uznesta no šķīduma, lielākā daļa mazmolekulāro savienojumu veidos tikai polikristāliskas struktūras kārtiņas. Bet izpildot 3.1. nodaļā apskatītos molekulu struktūras nepieciešamos nosacījumus var iegūt stabilākas amorfas struktūras no mazmolekulāriem savienojumiem un tās pat var veidot no šķīduma.

Dendrimēri ir viena molekulu klasēm, kurus var dēvēt par organiskiem stikliem un kuri veido amorfu struktūru no šķīduma. Dažos gadījumos dendrimēri nav pārāk efektīvi, it īpaši, ja aktīvā daļa, piemēram, elektroluminiscējošā, ir tikai kodolā, jo

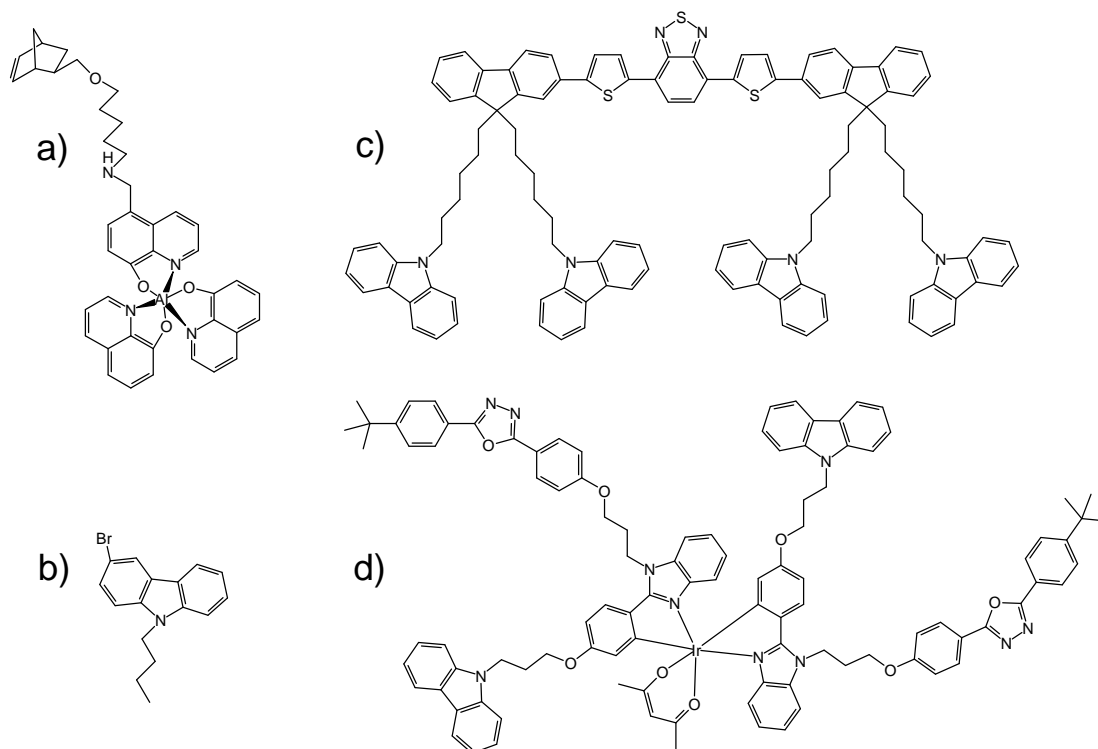
kodols ir salīdzinoši neliels pret kopējo molekulas izmēru un masu. Tādēļ tiek veidotas molekulas, kuras nav dendrimēri, bet kuras varētu veidot amorfu struktūru no šķīduma.

Tālāk pieminētās molekulas ir grūti klasificēt. Dažām ir līdzīgas ķīmiskās grupas, lai nodrošinātu amorfas struktūras veidošanos no šķīduma, bet tai pašā laikā tās ir pietiekoši atšķirīgas.

Viens no veidiem, kā panākt amorfas struktūras izveidošanos, ir molekulai pievienojot alkilgrupu. Alkilgrupa ir periodiski atkārtojušies oglekļa atomi, kurus saista vienkāršā (tikai sigma) saite. Šādā ķēdē nav nodrošināta elektronu pārnese, līdz ar to aktīvai molekulai netiek izmainīta enerģētiskā struktūra. Izmantojot šo principu, ir sintezētas vairākas vielas. Par piemēru var minēt klasisku elektroluminiscējošu [61, 62] un elektronu pārneses nodrošinošu [63, 64] molekulu **Alq₃**. Nemodificētā **Alq₃** gadījumā termiskā sublimēšana vakuumā ir vienīgais veids, kā var iegūt šīs vielas amorfu struktūru, kuras stiklošanās temperatūra ir 174 °C.[65] Min Ju Parka ar līdzautoriem pie **Alq₃** pievienoja sānu alkil ķēdi (skat. 3.2. a attēlu), kas deva iespēju izveidot amorfas kārtiņas no šķīduma.[58] Luminiscences un tās ierosmes spektri jaunizveidotai vielai un **Alq₃** sakrita. No tā viņi secināja, ka sānu alkil ķēde neietekmēja elektroniskos procesus molekulās. Diemžēl autori nebija uzrādījuši šī savienojuma stiklošanās temperatūru.

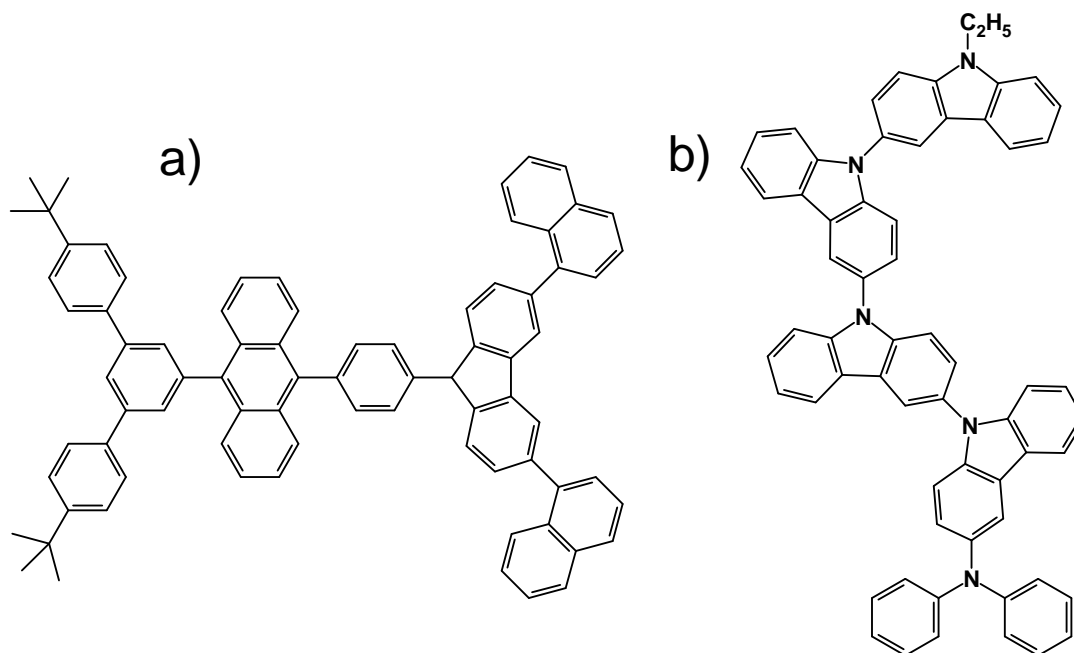
Kā nākamo piemēru var minēt karbazolu, kuru izmanto kā caurumu vadītāju. Tas neveido amorfu kārtiņu no šķīduma, bet, pievienojot karbazolam sānos alkilgrupu, to var realizēt. Stiklošanās temperatūra 3.2. b attēlā parādītam karbazola atvasinājumam ir 97 °C.[59] Daži autori izmantoja alkilgrupu kā savienojošo elementu starp divām molekulām ar dažādām īpašībām. Tas deva iespēju ne tikai veidot kārtiņas no šķīduma, bet arī apvienot luminiscējošu molekulu ar elektronu un/vai caurumu vadītspējas molekulām, tādā veidā radot vielu, kurā izpildītos visi nepieciešamie nosacījumi organisko gaismu emitējošo diožu izveidē. Zhiming Wang ar līdzautoriem [9] sintezēja molekulu, kuras luminiscence bija tumši sarkanā krāsā un pie kuras bija piesaistītas karbozol grupas (skat. 3.2. c attēlu). Darbā viņi parādīja, ka šādai vielai elektroluminiscences efektivitāte ir divas reizes augstāka nekā bez karbozol grupām. Turklāt stiklošanās temperatūra palielinājās no 54 °C (bez karbozol grupas) līdz 90 °C (ar karbozol grupu). Vēl vienu soli uz priekšu spēra Jung-Xi Cai ar līdzautoriem [60]. Viņi savienoja fosforescējošu Ir³⁺ metāla kompleksu ar caurumu vadošu karboksil grupu un elektronu vadošu 1,3,4-oksadiazol grupu (skat. 3.2. d attēlu). Šādā veidā viņi ieguva fosforescējošu vielu, kuru, bez iejaukšanas polimērā, varēja izmantot organiskās gaismu

emitējošās diodēs. Diemžēl šādi izveidotām vielām stiklošanās temperatūra parasti nepārsniedz 100 °C. Alkilgrupas savstarpējā mijiedarbība ir maza un papildus tā arī samazina molekulu savstarpējo mijiedarbību (skat. 3.1. nodaļu), kas veicina zemo stiklošanās temperatūru.



3.2. attēls. Molekulārie stikli, izmantojot alkilgrupas. a) Alumīnija 5-((5-biciklo[2,2,1]heptān-5-ēn-2-il-metoksi)-pentilamino)-metil}-8-hinolato-di(8-hidroksihinolīns) [58], b) 5,11-Bis(9-butil-9H-carbazol-3-il)-6-pentil-5,11-dihidro-indolo[3,2-b] karbazols [59], c) **TCTzC** [9], d) **IrPBIC2O2** [60]

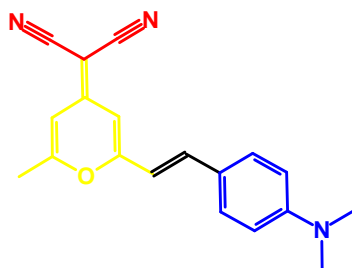
Otrs piegājiens molekulāro stiklu izveidē ir pievienot telpiskas grupas, piemēram, terc-butil vai N-difenilamino grupu. Antracēna molekulai tika pievienota fenilgredzenu kopa ar terc-butil grupu no vienas puses un fluorēna grupa ar piesaistītām naftalēna grupām no otras puses (skat. 3.3. a attēlu). Stiklošanās temperatūra šādam savienojumam ir 214 °C.[66] Līdzīgā veidā tika sintezēti karbazola atvasinājumi. Lai varētu nodrošināt amorfū struktūru veidošanos, tika pievienotas N-difenilamino (skat. 3.3. b attēlu) vai terc-butil grupas.[67] Šo savienojumu stiklošanās temperatūra ir ap 170 °C. Kā redzams, ieviešot telpiskās grupas, stiklošanās temperatūra ir daudz augstāka nekā alkilgrupu gadījumā. Tas ir saistīts ar spēcīgu fenilgredzenu mijiedarbību, kura nav alkilgrupu gadījumā. No tā var secināt, ka sintizējot jaunus savienojumus ir vēlams tiem pievienot telpiskas grupas, kuru sastāvā ir fenilgredzeni. Tas varētu uzlabot jauni sintizēto savienojumu amorfū struktūru vadošanos plānās kārtiņās.



3.3. attēls. Molekulārie stikli, izmantojot telpiskās grupas. a) asimetrisks 9,10-dendronizēts atvasinājums[66], b) Difenilamino grupu saturošas tetra(karbazol-3,9-diil) molekulas [67]

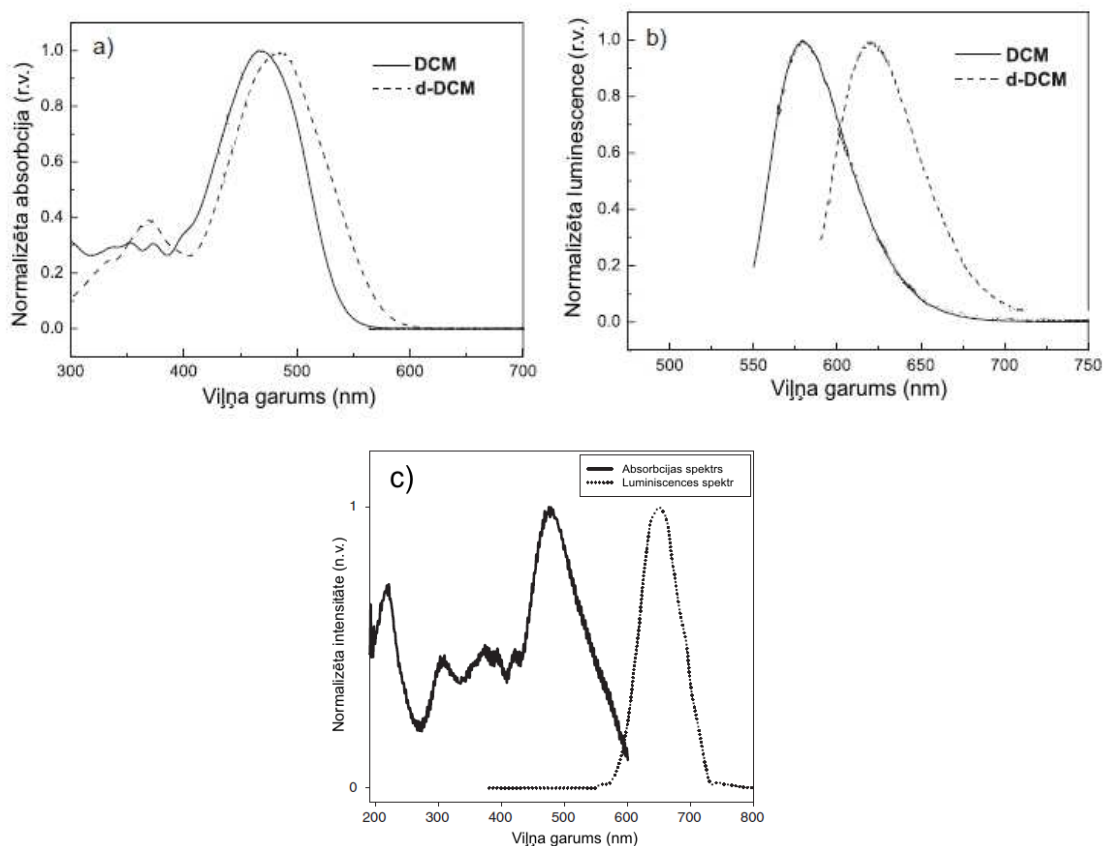
3.2 Piraniliden fragmentu saturošas organiskās molekulas un to veidoto sistēmu optiskās īpašības

Viena no plašāk pētītām un pielietotām piraniliden fragmentu saturošām organiskām molekulām ir **DCM** [48, 68–71]. Molekula sastāv no elektronu akceptorās un donorās grupas, kuru saista konjugēts tiltiņš, pa kuru notiek elektronu pārnese. Malononitril grupa ir elektronu akceptors un dimetilānilin grupa ir elektronu donorā grupa (skat. 3.4. attēlu).



3.4. attēls. DCM molekula. Malononitril grupa sarkanā krāsā, piraniliden fragments dzeltenā krāsā, dimetilānilin grupa zilā krāsā.

Šīs vielas absorbcijas maksimums dihlormetānā ir pie 470 nm un fotoluminiscences maksimums pie 580 nm (skat. 3.5. a un b attēlu). Viens no šīs vielas

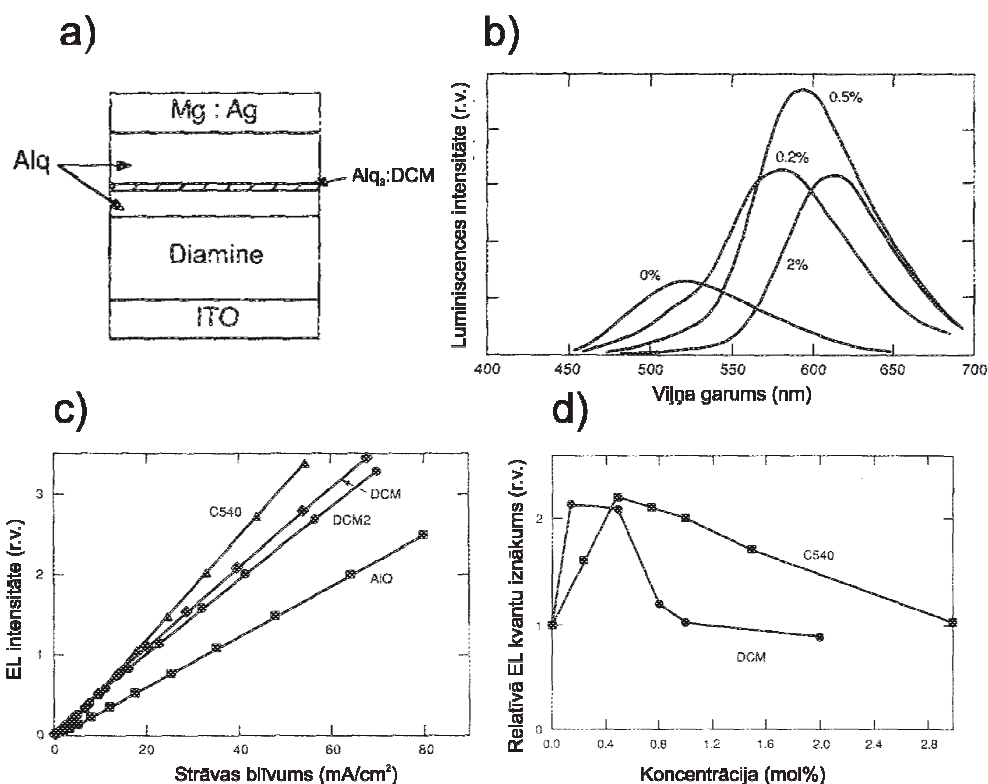


3.5. attēls. a) absorbcijas un b) fotoluminiscences spektri **DCM** un **d-DCM** vielām dihlormetānā. c) absorbcijas un luminiscences spektri **DCM2** vielai. Grafiki no avotiem [72, 73] pielāgoti darbam.

pastiprinātās pētīšanas iemesliem ir liels fotoluminiscences kvantu iznākums šķīdumā. Dimetilsulfoksīdā tas var sasniegt 0,8 [25]. Šis savienojums tiek izmantots gan kā elektroluminiscējoša viela, gan kā aktīvais materiāls krāsvielu lāzeros. Vienīgais līdz šim zināmais veids plānu kārtiņu iegūšanai šim savienojumam un arī pārējiem šajā apakšnodaļā pieminētiem savienojumiem ir termiskā sublimēšana vakuumā. Fotoluminiscenci nevar novērot tīrā sublimētā **DCM** kārtiņā [71]. Tas ir saistīts ar lielo starpmolekulāro mijiedarbību, t. sk. ierosināto stāvokļu mijiedarbība, kas dzēš luminiscenci [74, 75]. Šīs problēmas novēršanai vielu parasti iejauc citā vielā, ko sauc par matricu, tādējādi izveidojot cieto šķīdumu [76–78].

DCM:Alq₃ slānis tiek izmantots gaismu emitējošās diodēs, veidojot sistēmu ITO/caurumu vadošs slānis/**Alq₃**/ **DCM:Alq₃/Alq₃**/Mg:Ag. Atkarībā no **DCM** vielas procentuālā sastāva **Alq₃** matricā fotoluminiscences spektrs pāriet no zaļās uz sarkano gaismu. Tāda pati sakarība ir novērojama elektroluminiscencē. Lielāka **DCM**

koncentrācija dod sarkanāku gaismu, bet tajā pašā laikā samazina elektroluminiscences kvantu iznākumu (skat. 3.6. attēlu) [71]. Tas apgrūtinā iegūt augstas efektivitātes diodi, kurai būtu tīri sarkana gaisma.



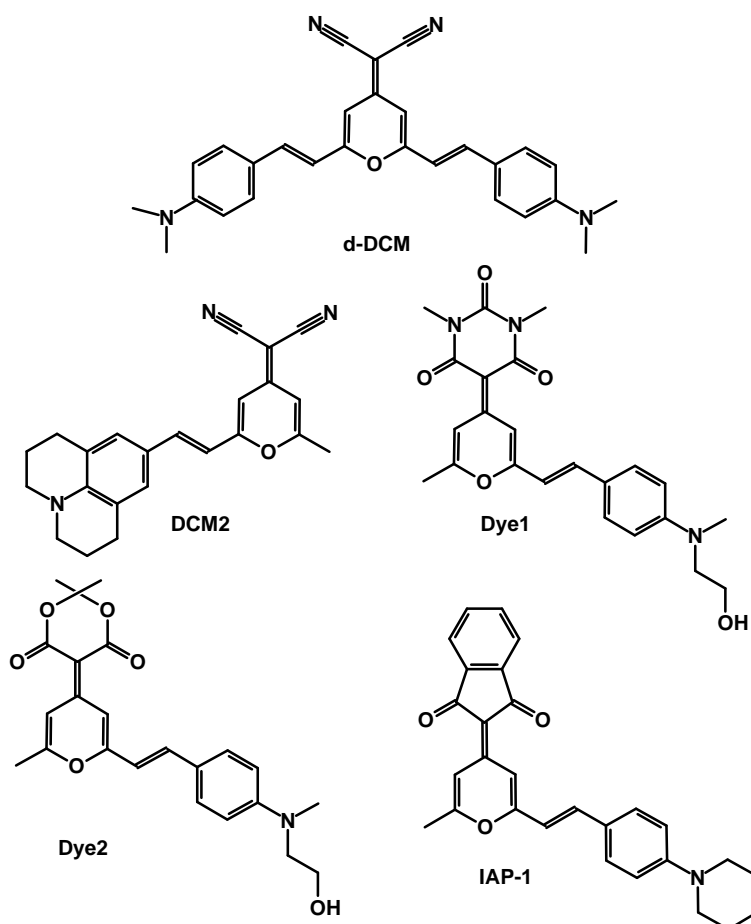
3.6. attēls. a) parauga struktūra elektroluminiscences novērošanai, b) fotoluminiscences spektrs pie dažādām **DCM** molekulu koncentrācijām **Alq₃** matricā, c) elektroluminiscences intensitātes atkarība no strāvas, d) elektroluminiscences kvantu iznākums atkarība no **DCM** koncentrācijas [71].

Daudz darbu ir veltīti **DCM** vielas optisko īpašību uzlabošanai, t. sk. luminiscences spektra pārbīdīšanai. Viena no iespējām ir elektronu donorās grupas mainīšana. Vienkāršākais veids ir pielikt vēl vienu tādu pašu elektronu donoru grupu (**d-DCM**) (skat. 3.7. attēlu) [79]. Šīs vielas absorbcijas un luminiscences spektrs ir nobīdīts uz spektra sarkano pusi (skat. 3.5. a un b attēlu). To V. A. Pomogaev ar līdzautoriem [79] izskaidro ar konjugācijas garuma palielināšanos. Diemžēl viņi novēroja, ka fotoluminiscences kvantu iznākums šķīdumiem ar **d-DCM** vielu ir vismaz piecas reizes mazāks, salīdzinot ar **DCM** vielu tajos pašos šķīdinātājos. Viņi uzskata, ka molekulas simetriskā struktūra ir samzainātā kvantu iznākuma iemesls. Viņu veiktie kvantu ķīmijas aprēķini parādīja, ka šādu struktūru gadījumā pastāv divi tuvu stāvoši ierosinātie stāvokļi, kuri pēc relaksācijas uz stabilu ierosināto stāvokli pēc enerģijas vērtībām apmainās vietām. Tas veicināja bezistorojumu pārejas ātruma konstante palielināšanos.

4-dicianometilen-2-metil-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-

benzo[i]hinolizīn-9-il)etenil]-4H-pirāns (**DCM2**) (skat. 3.7. attēlu) ir otra populārākā piraniliden fragmentu saturoša organiskā molekula. **DCM2** molekula tika sintezēta, lai varētu iegūt tīrāku sarkano krāsu, jo tās luminiscences spektra maksimums atrodas pie 650 nm (skat. 3.5. c attēlu) [72]. Kaut gan tika iegūta tīrāka sarkanā krāsa, tomēr elektroluminiscences efektivitāte neuzlabojās (skat. 3.6. c attēlu).

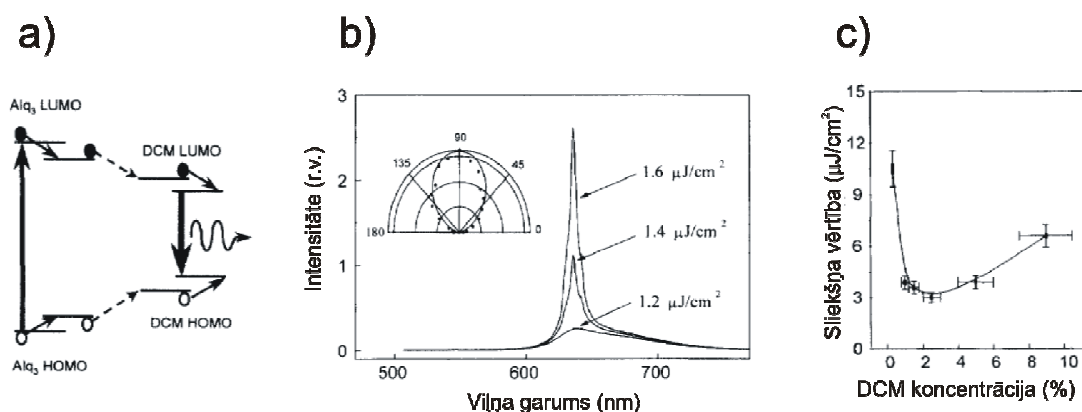
Dažos gadījumos tika pamainīta elektronu akceptorā grupa. Malononitril grupas vietā tika pievienota barbitur skābe, veidojot vielu 5-(2-(4-((2-hidroksietil)(metil)amino)stiril)-6-metil-4H-pirān-4-ilidēn-1,3-dimetil-pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions (**Dye 1**), vai meldrum skābe, veidojot 5-(2-(4-((2-hidroksietil)(metil)amino)stiril)-6-metil-4H-pirān-4-ilidēn-2,2-dimetil-1,3-dioksān-4,6-dionu (**Dye 2**) (skat. 3.7. attēlu). Absorbcijas maksimums šīm vielām ir attiecīgi 500 nm un 496 nm un fotoluminiscences maksimums - 651 nm un 600 nm. Jāatzīmē, ka šiem savienojumiem ir izteikts pozitīvs solvatohromijas efekts. Šādi savienojumi var tikt izmantoti sensoros, kuri detektētu gaistošus organiskos šķīdinātājus. [80] Vienā no gadījumiem kā elektronu akceptorā daļa tika izmantota indandionil grupa (**IAP-1**). Uk



3.7. attēls. Piraniliden fragmentu saturošu molekulu struktūrformulas [72, 79–81]

Kim ar līdzautoriem izveidotās organiskās gaismu emitējošās diodes elektroluminiscences kvantu efektivitāte sasniedza 3.3%. [81] Šo vielu sarakstu varētu turpināt ar vismaz vēl 10 vielām [82–84], kuras bija paredzētas emitētās gaismas spektra un efektivitātes uzlabošanai.

Gaismas pastiprināšanas novērošanai arī ir nepieciešams izmantot viesu – saimnieka sistēmu. Klasiskākā ir **DCM:Alq₃** sistēma, kuras galvenā priekšrocība ir enerģijas pārnese no **Alq₃** molekulas uz **DCM** molekulu, līdz ar to samazinot pastiprinātās spontānās emisijas rašanās sliekšņa vērtību (skat. 3.8. a attēlu). Palielinot



3.8. attēls. a) enerģijas pārnese no **Alq₃** uz **DCM** molekulu, b) pastiprinātā spontānā emisija **DCM:Alq₃** sistēmā, c) sliekšņa vērtība pastiprinātai spontānai emisijai **DCM:Alq₃** sistēmā pie dažādām **DCM** molekulu koncentrācijām. [85]

uz paraugu krītošās lāzera starojuma impulsa enerģiju, autori redzēja asa pīķa rašanos uz luminiscences joslas (skat. 3.8. b attēlu). **DCM** vielas gadījumā, pie apgaismojuma laukuma garuma 5mm, viņu noteiktā mazākā sliekšņa vērtība bija 3 μJ/cm². Veicot mērījumus atkarībā no **DCM** koncentrācijas **Alq₃** matricā, viņi ieguva, ka mazākā sliekšņa vērtība ir pie 2 svara procentiem (skat. 3.8. c attēlu). Tāpat viņi apskatīja sistēmu, kurā tika izmantota **DCM2** viela. Sliekšņa vērtība šādai sistēmai bija 2,5 μJ/cm², kura ir mazliet labāka nekā ar **DCM** molekulām [85]. B. Wei ar līdzautoriem iejauc **DCM2** molekulas polistirolā un ieguva sliekšņa vērtību ap 0.5 μJ/cm² [86].

Kā redzams no šī literatūras apskata galvenais uzsvars piraniliden fragmentu saturošu atvasinājumu sintēzē līdz šim tika likts uz augstākas fotoluminiscences un elektroluminiscences kvantu iznākuma un tīrākas sarkanās gaismas iegūšanu. Tai pašā laikā šiem savienojumiem netika veiktas molekulu strukturālas izmaiņas tā, lai tās pašas varētu izveidot amorfu struktūru. Šādām molekulām varētu būt vairākas priekšrocības. Kārtniņu pagatavošanā varētu izmanto liešanas metodi, kura ir tehniski vieglāka par termisko sublimēšanu vakuumā. Iejaucot šādas molekulas cietā šķīdumā, varētu būt

iespēja palielināt molekulu koncentrāciju matricā, jo, ja tās agregātu veidošanās iespēja ir samazināta neatšķaidītās kārtiņās, tad arī cietos šķīdumos šī varbūtība varētu būt mazāka nekā šajā nodaļā apskatītiem savienojumiem.

Lai varētu noskaidrot šādu amorfu struktūru veidojošo savienojumu piemērotību fotonikas ierīcēs ir nepieciešams izpētīt to optiskās un elektriskās īpašības.

4 EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

4.1 Paraugu pagatavošanas metodes un pētāmie paraugi

Eksperimentu veikšanai tika pagatavoti dažāda veida paraugi. Vieni no vienkāršākiem bija optiskiem mērījumiem, kur tika pagatavoti vielu šķīdumi kivetē un viena slāņa plānas kārtiņas. Sarežģītāki paraugi tika veidoti elektriskiem un elektroluminiscences mērījumiem, kur bez pētāmās vielas plānās kārtiņas tika veidoti citi slāņi, piemēram, elektrodi. Plānu organisko kārtiņu pagatavošanā tika izmantota rotējošā diska uznešanas metode, un neorganisko vielu un metāla kārtiņu pagatavošanā tika izmantota termiskā sublimēšana vakuumā.

4.1.1 Šķīduma uznešana ar rotēšanas metodi

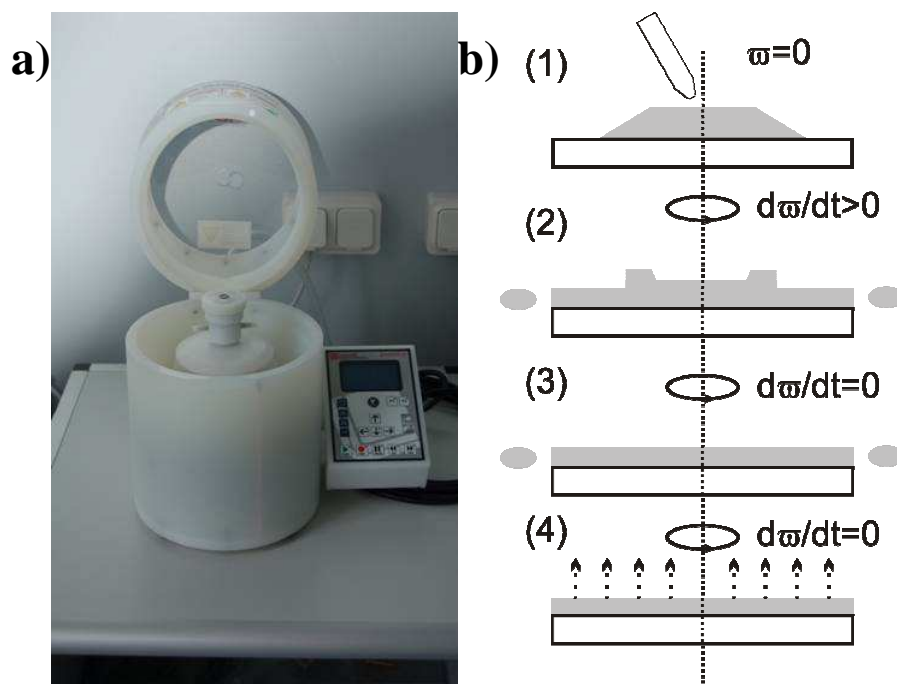
Plānu kārtiņu iegūšanai no šķīduma izmanto rotēšanas-uznešanas (angļu val. - spin-coating) metodi. Šajā metodē ir četri posmi. Pirmajā posmā uz pamatnes, kura atrodas uz diska, tiek uznešts šķīdums. Šajā laikā disks stāv nekustīgs. Pēc šķīduma uznešanas, otrs posms ir diska griešanās vienmērīga paātrināšana, līdz tas sasniedz noteiktu leņķisko ātrumu. Trešajā posmā diska leņķiskais ātrums nemainās un tiek formēta kārtiņa. Ceturtajā posmā šī kārtiņa tiek žāvēta (skat. 4.1. b attēlu). Pēc tam disku apstādina un kārtiņa ir izveidojusies.

Kārtiņas veidošanās laikā darbojas divi spēki: viskozitātes un centrālās. Ņemot vērā šo divu spēku iedarbību uz šķīduma, tika radīta teorija, kura nosaka kārtiņas biezumu no dažādiem parametriem. Šo sakarību apraksta formula [87]:

$$h \sim \frac{1}{\left(1 + \frac{4h_0^2 \rho \omega^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}}, \quad \mathbf{4-1}$$

kur h_0 – kārtiņas sākotnējais biezums, ρ – šķīduma blīvums, ω – diska griešanās ātrums, t – diska griešanās laiks, η – šķīduma viskozitāte. Vēl jāuzsver, ka modelis neņem vērā šķīdinātāja iztvaikošanu. Tā galvenā ietekme būtu uz griešanās laika izvēli, jo eksperimentāli nevarētu iegūt nulles biezumu pie bezgalīgi ilga griešanās laika. Vienā brīdī, kad šķīdinātājs būs iztvaikojis, kārtiņas biezums nemainīsies. Šī neprecizitāte netraucē spriest par pārējo parametru ietekmi uz kārtiņas biezumu. Dažāds diska griešanās ātrums tāpat kā pagatavotā šķīduma viskozitāte ir tie parametri, ko var pamainīt, lai iegūtu dažāda biezuma paraugus. Turklāt no formulas 3-1 izriet, ka

izveidotās kārtiņas biezums palielinās, samazinot griešanās ātrumu vai palielinot šķīduma viskozitāti. Abi paņēmieni tiek izmantoti, jo dažos gadījumos nav iespējams izveidot pietiekoši viskozu šķīdumu, un tajā gadījumā ir jāsamazina griešanās ātrums. Plānu organisko kārtiņu izveidošanai vispirms viela tiek izšķīdināta šķīdinātājā. Pagatavotā šķīduma viskozitāte ir atkarīga no vielas daudzuma, kura ir izšķīdināta. Šajā darbā izmantotajos šķīdumos ir iejaukti no 5 mg vielas uz vienu mililitru šķīdinātāja (5mg/ml) līdz pat 40 mg/ml. Jo vairāk vielas tiek iejauktas vienā mililitrā šķīdinātāja, jo šķīduma viskozitāte būs lielāka.

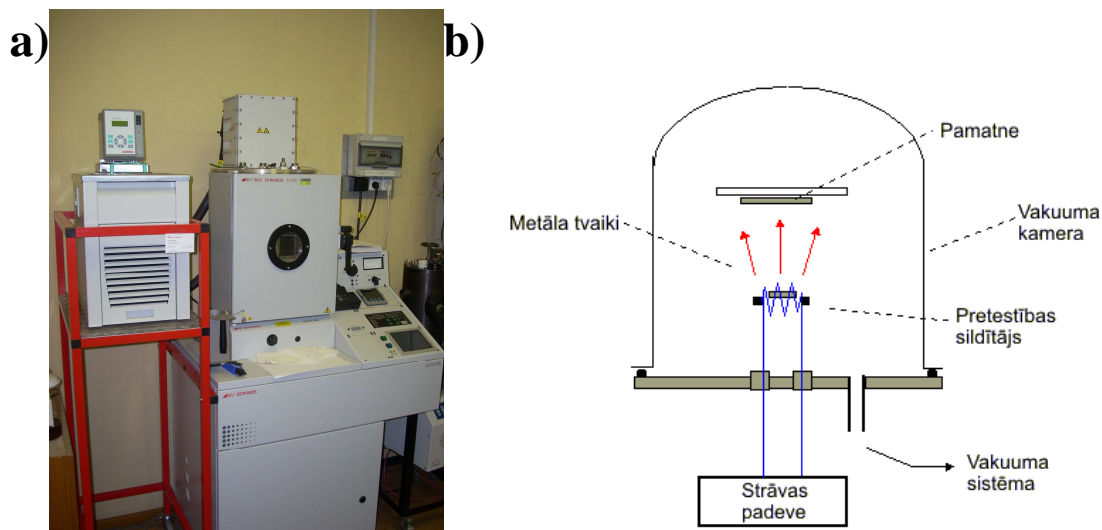


4.1. attēls. a) „Laureal” 650 sērijas rotējošā diska iekārta un b) parauga pagatavošanas posmi ar rotējošā diska metodi

Darbā ir izmantota „Laureal” 650 sērijas rotējošā diska iekārta, kura parādīta 4.1. a attēlā. Pamatne ar vakuumu tiek piestiprināta pie rotējošā diska. Pievilkšanas spēks ir pietiekoši liels, lai pamatne noturētos pat pie 10000 apg./min. Tomēr drošības dēļ rotācijas laikā tiek uzlikts vāks. No vadības paneļa ievada vajadzīgos parametrus parauga pagatavošanai, tādus kā, ātrums, paātrinājums (raksturo cik apgriezienus minūtē tas uzņem ik sekundi (apg./min./s.)) un laiks. Ārējās detaļas ir pagatavotas no teflona, kas nereaģē ar organiskiem šķīdinātājiem. Parauga pagatavošanas laikā gar rotējošām daļām plūst slāpekklis, kas pasargā no vielas nosēšanās uz tām. Iekārtu izmanto sākot ar mazu virsmu (1 x 1 cm²) līdz pat lielu virsmu (15 x 15 cm²) noklāšanai.

4.1.2 Termiskā sublimēšana vakuumā

Termiskā sublimēšana vakuumā balstās uz neorganisko vai organisko vielu karsēšanu vakuumā pie temperatūras, kurā viela pāriet gāzveida stāvoklī (iztvaiko vai sublimējas). Šai gāzei nonākot uz pamatnes tā strauji atdziest un pāriet cietā stāvoklī jeb desublimējas (skat. 4.2. b attēlu).



4.2. attēls. a) EDWARD AUTO 360 Vakuuma sublimēšanas iekārta un b) iekārtas darbības shēma

Darbā izmantota termiskās sublimēšanas iekārta EDWARD AUTO 360 (skat. 4.2. a attēlu). Vakuums kamerā tiek nodrošināts ar priekšvakuuma un turbomolekulāro sūkni. Sublimēšanu sāk pie spiediena ne lielāka par $5 \cdot 10^{-9}$ Bar. Kamerā ir divi avoti metālu un dažu neorganisko vielu sublimēšanai un divi avoti organisko vielu sublimēšanai. Sublimēšanas ātrumu un izveidotās kārtiņas biežumu var mērīt ar kalibrētu kvarca rezonatoru. Ar masku palīdzību panāk vielas nosēšanos uz noteiktas parauga vietas. Turklāt, ja visām vielām pietiek ar vienu masku, tad paralēli var izgatavot piecus paraugus, ja maskas ir jāmaina, tad vienu paraugu. Pēc paraugu pagatavošanas vakuuma kamerā tiek ielaists slāpeklis.

4.1.3 Paraugi optiskiem mērījumiem

Optiskiem mērījumiem tika pagatavoti gan šķīdumi kivetēs, gan plānas kārtiņas.

Šķīdumu pagatavošanai tika izmantots galvenokārt dihlormetāns. Vienā gadījumā tika izmantots dimetilsulfoksīds. Izšķīdinātais vielas daudzums bija tāds, lai varētu iegūt molāro koncentrāciju ap 10^{-5} mol/l un 10^{-2} mol/l. Darbā pētītās molekulas ir polāras, un tādēļ tās varētu tiekties veidot agregātus, sākot no maziem, kuri ir dimēri, trimēri līdz

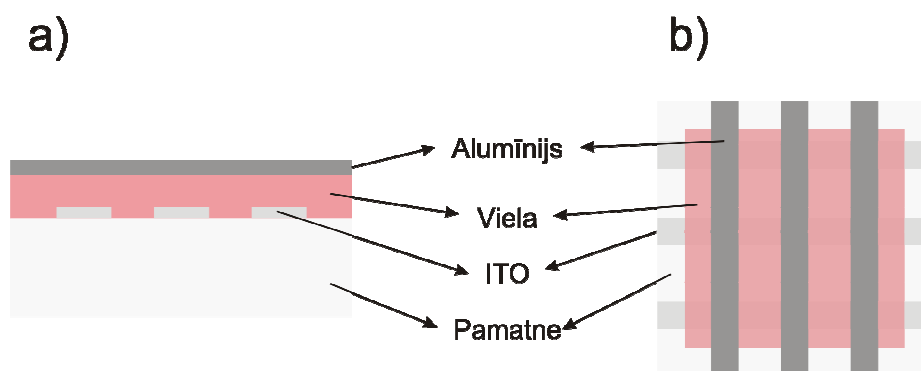
pat lielākiem – kristāli. Koncentrācijas 10^{-5} mol/l gadījumā agregātu veidošanos ir maz ticama un šādā šķīdumā tiek pētītas monomēra (atsevišķu molekulu) īpašības. Mērījumu veikšanai šķīdumu iepildīja kvarca kivetē ar optisko ceļu 1 cm. Visas kivetes malas bija caurspīdīgas, lai varētu veikt luminiscences mērījumus.

Lai veiktu cietvielu fotoluminiscences, absorbcijas un pastiprinātās spontānās emisijas mērījumus kārtiņas tika uzklātas uz cietas pamatnes. Darbā par pamatni izmantots kvarca stiklu. Tas tika izvēlēts, lai būtu iespējami mazāka absorbcija ultravioletajā spektra daļā un lielāka laušanas koeficienta starpība starp pamatni (~1.46) un organisko slāni (>1.55). Tas ir būtiski pastiprinātās spontānās emisijas mērījumiem, kuros ir jānodrošina, lai paraugā ģenerētā gaisma pēc iespējas ilgāk uzturētos plakanajā viļņvadā, kuru struktūra ir kvarca stikls/organiskā kārtiņa/gaiss, un nevarētu iziet caur robežvirsmu (skat. 2.3.3.2. nodaļu). Pirms organiskās kārtiņas uzklāšanas, pamatne tika notīrīta dihlorometāna šķīdumā. Pētāmā viela koncentrācijā 30mg/ml tika izšķīdināta dihlorometānā. Pirms šķīduma uznesšanas uz pamatnes tas tika ievietots ultraskaņas vanniņā uz 15 minūtēm, lai labāk izšķīdinātu vielu. Aptuveni 0.2 ml šķīduma tika uzliets uz pamatnes, un ar rotējošā diska metodi tika pagatavots paraugs. Uznesšanas parametri: ātrums 400 apg./s., paātrinājums 100 apg./min./s. un griešanās ilgums 40 s. Pēc uznesšanas paraugu karsēja 10 minūtes pie 80°C temperatūras. Parauga biezums bija ap 300 nm, kas nodrošina optisko blīvumu absorbcijas joslas maksimumā no 0.5 līdz 1 vienībai. Šī veida kārtiņas tālāk saukšu par neatšķaidītām.

Viesu – saimnieka sistēmas kārtiņas, pastiprinātās spontānās emisijas un fotoluminiscences kvantu iznākuma mērījumiem, tika iegūtas līdzīgā veidā. Vispirms atsevišķi tika izšķīdināti pētāmā viela un polimērs. Šķīdumi uz 15 minūtēm tika ievietoti ultraskaņas vanniņā. Pēc tam vielas šķīdums tika pievienots polimēra šķīdumam, lai iegūtu nepieciešamo vielas-polimēra attiecību, kura bija 0,1; 1; 3; 5; 10 svara procenti vielas polimērā. Šis maisījums vēlreiz uz 15 minūtēm tika ievietots ultraskaņas vanniņā, lai nodrošinātu vienmērīgu vielu sadalījumu šķīdumā. Uznesšanas parametri bija tādi paši kā neatšķaidītu kārtiņu pagatavošanas gadījumā, un pēc tam paraugi tika sildīti 10 minūtes pie 80°C. Pagatavoto kārtiņu biezumi bija no 350 līdz 400 nm. Pie lielākas pētāmās vielas koncentrācijas kārtiņas biezums samazinājās.

4.1.4 Paraugi elektriskiem mērījumiem

Elektriskiem mērījumiem par pamatni tika izmantots stikls, uz kura ir uzklāts indija alvas oksīds (ITO) kā elektrods. Stiklus, kuri pilnībā ir nosegti ar ITO pārklājumu, var iegādāties komerciāli (Präzisions Glas & Optik GmbH). Parauga pagatavošanai ir nepieciešams tikai daļēji ar ITO nosegts paraugs. Lai iegūtu vajadzīgo elektroda konfigurāciju, daļa no tā ir jānokodina. ITO no stikla var nokodināt koncentrētā sālsskābes šķīdumā ar cinka graudiņiem. Vietas, kuras jāpasargā no kodināšanas, tiek aplīmētas ar līmlenti. Elektrisko mērījumu gadījumā tās bija trīs paralēlas līnijas ar 3 mm platumu (skat. 4.3. attēlu). Nofīmēta pamatne tika ievietota koncentrētā sālsskābes šķīdumā ar cinka graudiņiem. Pēc minūtes pamatne tika izņemta un noskalota ar destilētu ūdeni un noņemta līmlente. Uz šādas pamatnes tika uzklāta pētāmā viela. Lai varētu izveidot biežāku kārtiņu pētāmās vielas koncentrācija šķīdumā bija izvēlēta 40 mg/ml (skat. 4.1.1. nodaļu). Uznesšanas parametri: ātrums 400 apg./s., paātrinājums 100 apg./min./s. un griešanās ilgums 40 s. Kā arī paraugs tika izkarsēts 10 minūtes pie 80°C. Parauga biezums bija ap 500 nm, kas ir nepieciešams, lai varētu realizēt telpas lādiņu ierobežotās strāvas metodi (skat. 2.4.1. nodaļu). Pēc organiskās kārtiņas uzklāšanas paraugu ievietoja vakuuma kamerā otra elektroda (alumīnija) uznesšanai. Pirms alumīnija sublimēšanas no kameras tika izsūknēts gaiss līdz iegūts spiediens ne lielāks par $5 \cdot 10^{-9}$ Bar. Alumīnija uznesšanas ātrums bija 0.5 nm/s. Iepriekšējie eksperimenti parādīja, ka pie šāda uznesšanas ātruma netiek bojāta organiskā kārtiņa. Alumīnija sublimēšana tika pārtraukta pie biezuma 100nm. Parauga struktūra ir parādīta 4.3. attēlā.

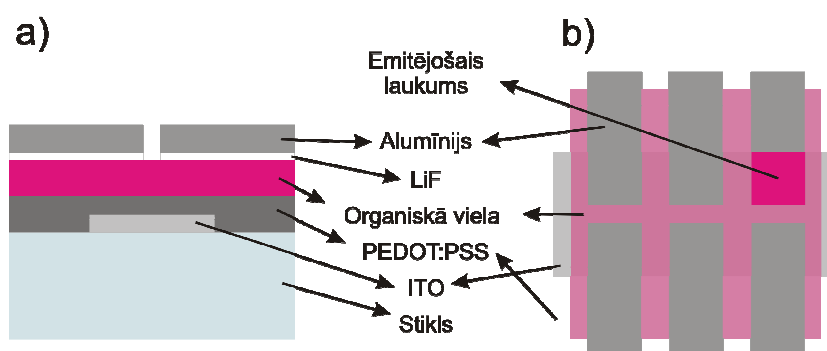


4.3. attēls. Parauga struktūra elektriskiem mērījumiem. a) skats no sāniem, b) skats no augšas

4.1.5 Paraugu pagatavošana elektroluminiscences pētījumiem

ITO stikls ar pretestību $40 \Omega/\square$ (mērvienību Ω/\square izmanto plakaniem elektrodiem un tā raksturo pretestību elektrodam ar kvadrātisku ģeometriju) tiek izmantots kā pamatne elektroluminiscējošās sistēmas izveidē. Pirms aktīvo slāņu uznešanas uz ITO, tas tika daļēji nokodināts, lai iegūtu nepieciešamo elektroda konfigurāciju un attīrīts dažādos šķīdumos, lai atvieglotu caurumu injektācijas slāņa uznešanu.

ITO elektroda strukturēšanai tika izmantota kodināšana, kura aprakstīta 4.1.4. nodaļas sākumā. Uz pamatnes vidusdaļas tika atstāta 12 mm plata ITO josla (skat. 4.4. attēlu). Pēc kodināšanas pamatne tika tīrīta ultraskaņas vanniņā to ievietojot uz 15



4.4. attēls. Parauga struktūra elektroluminiscences mērījumiem. a) skats no sāniem, b) skats no augšas

minūtēm secīgi acetona, ūdenī ar deterģentu Helmanex II un izopropilspirtā. Starp katru tīrīšanu šķīdumā pamatne tika skalota destilētā ūdenī. Beigās ITO stikls tika nožāvēts slāpekļa plūsmā.

Polietilēnadioksitriofēns: polistirēnsulfonāts (**PEDOT:PSS**) (H.C. Starck) tika uzests uz pamatnes ar rotējošā diska metodi 90 sekundes ar ātrumu 1500 apgr./min. un paātrinājumu 1500 apgr./min./s. Pēc uznešanas paraugu karsēja 30 minūtes pie 160°C . Iegūtais kārtiņas biezums bija ap 40 nm. Pirms tika uzests luminiscējošais slānis, paraugs atdzisa līdz istabas temperatūrai. Lai iegūtu dažāda biezuma kārtiņas, pētāmās vielas tika izšķīdinātas dihlormetānā, variējot koncentrācijām no 5 mg/ml līdz 20 mg/ml. Neizšķīdušo daļiņu atdalīšanai tika izmantota centrifūga. Pagatavoto šķīdumu uznesa ar rotējošā diska metodi pie uznešanas parametriem: ātrums 1000 apg./s., paātrinājums 1000 apg./min./s. un griešanās ilgums 40 s. Paraugs tika karsēts 15 minūtes pie 80°C , lai pēc iespējas vairāk iztvaicētu kārtiņā palikušo šķīdinātāju. Elektroluminiscējošā slānīša biezumi bija robežās no 40 nm līdz 150 nm.

LiF (1 nm) un alumīnijs (100 nm) tika secīgi uzsublimēti uz parauga ar EDWARD AUTO 306 termiskās sublimēšanas vakuumā iekārtu. LiF sublimēšanas ātrums bija 0,1 nm/s, bet alumīnija bija 0,5 nm/s. Abas vielas tika sublimētas caur masku tā, lai uz viena parauga būtu seši neatkarīgi luminiscējoši laukumi. Pirms parauga izņemšanas no vakuuma sistēmas, tajā tika ielaists slāpekļis. Tālāk darbā apskatītās sistēmas beigu struktūra bija ITO/PEDOT:PSS(40nm)/organiskā viela(x nm)/LiF(1nm)/Al(100nm). Emitējošā virsma bija 16mm², kuru veido vienlaicīgi ITO un alumīnija pārklātais laukums (skat. 4.4. attēlu). Ja ir iespējams pēc parauga pagatavošanas tam tiek uzklāts aizsargslānis, kas pasargā paraugu no skābekļa iedarbības elektroluminiscences mērīšanas laikā, to sauc par iekapsulēšanu. Darba ietvaros šī procedūra netika veikta līdz ar to elektroluminiscences tika mērīta neiekapsulētiem paraugiem.

4.2 Mēriekārtas un mērīšanas metodikas

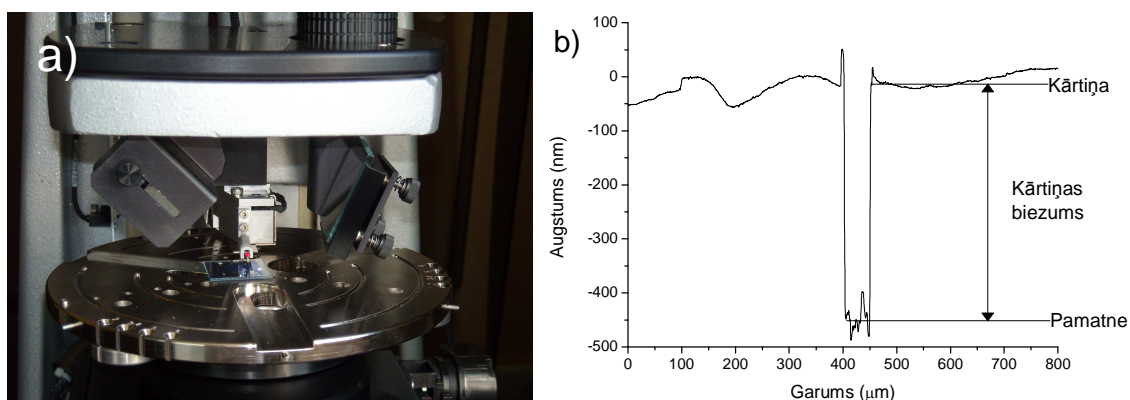
Izveidotiem paraugiem tika noteikts biežums, absorbcijas un luminiscences spektrs, elektriskās īpašības un citi rakstura lielumi. Katrā no eksperimentiem tika izmantota atšķirīga mēriekārta. Kārtnas biežuma un morfoloģijas mērījumiem pielietoju attiecīgi profilometru Veeco „Dektak 150” un optisko mikroskopu “Nikon Eclipse L150”. Fotoluminiscences kinētika tika mērīta ar Edinburgh Instruments „Fluorescence Spectrometer F900”. Ierosināto stāvokļu absorbcijas spektroskopijā tika izmantota Light Conversion „Pump-probe spectrometer PPS-1” iekārta. Elektrisko, elektroluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas īpašību pētīšanai tika izmantotas pašbūvētās iekārtas. Turklāt pēdējās divas tapa šī darba ietvaros.

4.2.1 Plānas kārtnas biežuma noteikšana ar profilometru

Profilometrs ir viena no iekārtām, ar kuru var noteikt kārtnas biežumu. Tās darbības princips ir pa parauga virsmu slīdoša adata, kurai uzlikts konstants spēks. Šajā laikā tiek reģistrēta adatas pozīcija. Pirms mērījuma veikšanas paraugā tiek ieskrāpēta līnija līdz pamatnei. Mērījuma laikā adata tiek virzīta pa paraugu, lai tā šķērsotu ieskrāpēto vietu. Līdz ar to iegūstot profilu, kurā var redzēt kārtnas augstumu pret pamatni (skat. 4.5. b attēlu), kurš arī ir kārtnas biežums.

Darbā izmantoto paraugu biežumu mērīšanai tika izmantots profilometrs Veeco „Dektak 150” (skat. 4.5. attēlu). Iekārtā var mērīt virsmas profilu paraugiem, kuru

izmērs nepārsniedz 150 mm. Skenējamās virsmas garumu var mainīt no 50 μm līdz 55 mm un skenēšanas laiku no 3 s līdz 200 s. Šī darba ietvaros mērītiem paraugiem tika izvēlēts 1mm skenēšanas garums, kurš tika izpildīts 200 sekunžu laikā. Adatai ir iespējams mainīt uzlikto spēku no 0.03 līdz 15 mg. Katras kārtiņas biezumu mērīšanai ir jāizvēlas optimālais spēks, jo pie pārāk maza spēka ir liels troksnis (adata ir jutīga pret dažādām vibrācijām), bet pie pārāk liela spēka ar adatu var ievilkt rievu mīkstajā



4.5. attēls. a) Profilometrs „Dektak 150” un b) tipisks biezuma mērījuma grafikas piemērs organiskajā kārtiņā. Pētījumā veiktajos eksperimentos adatai uzliktais spēks bija robežās no 0.2 līdz 0.5 mg. Mēriekārtas vertikālā izšķiršana ir 16 nm pie skenēšanas garuma 1 mm. Balstoties uz vairākiem mērījumiem, esmu secinājis, ka laboratorijā esošā profilometru mērījuma kļūda ir 10 nm robežās, līdz ar to drošu parauga biezumu var noteikt sākot ar 30 nm.

4.2.2 Optiskais mikroskops

Izveidoto kārtiņu optiskie attēli tika iegūti ar augstas izšķiršanas spējas mikroskopu “Nikon Eclipse L150” (skat. 4.6. attēlu). Mikroskopa palielinājumu var



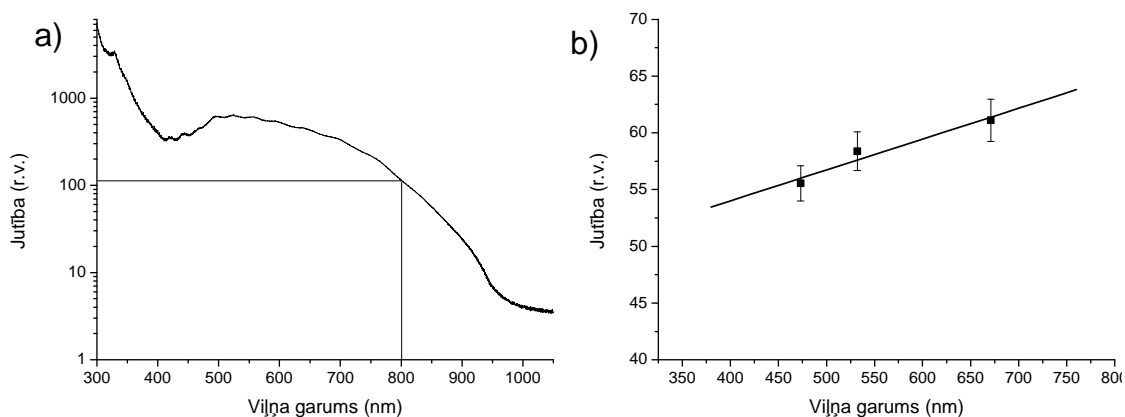
4.6. attēls. Augstas izšķiršanas spējas optiskais mikroskops “Nikon Eclipse L150”

mainīt no 5 līdz pat 100 reizēm. Pie maksimālā palielinājuma mikroskopa attēlā var izšķirt mikrometra lieluma objektus, piemēram, kristāliņus. Mikroskopam ir pieslēgta kamera, kura var uzņemt attēlus ar izšķiršanu 1600 x 1200 pikseļi. Digitāli iegūtos attēlus var apstrādāt un saglabāt datorā. Datorprogramma ļauj noteikt attēlā iegūto objektu reālos izmērus pēc izvēlētajā objektīva parametriem.

4.2.3 Mēriekārtu kalibrēšana

Fotoluminiscences un elektroluminiscences mērīšanai ir nepieciešams noskaidrot mēriekārtu spektrālo jutību, tas ir veikt kalibrēšanu. Manis veiktajos eksperimentos tika izmantotas divas iekārtas, kurām kalibrēšana tika veikta atšķirīgi.

Ocean Optics HR4000 spektrometrs tika kalibrēts ar radiometrijas kalibrācijas standartu Ocean Optics HL-2000-CAL. Šīs lampas spektrs ir zināms no 300 nm līdz 1050 nm. To pievieno spektrometram un uzņem lampas spektru. Izdalot izmērīto spektru ar lampas reālo spektru, var iegūt spektrometra spektrālo jutību, kura parādīta 4.7. a attēlā. Tā strauji samazinās, pieaugot viļņa garumam, un pēc 800 nm jutība ir vairāk nekā par kārtu mazāka, salīdzinot ar spektra redzamās daļas intervālu, tādēļ, izmantojot HR4000 spektrometru, tiks apskatīti spektri līdz 800 nm.



4.7. attēls. Spektrālās jutības līkne a) Ocean Optics HR4000 spektrometram, b) Silīcija fotodiodei

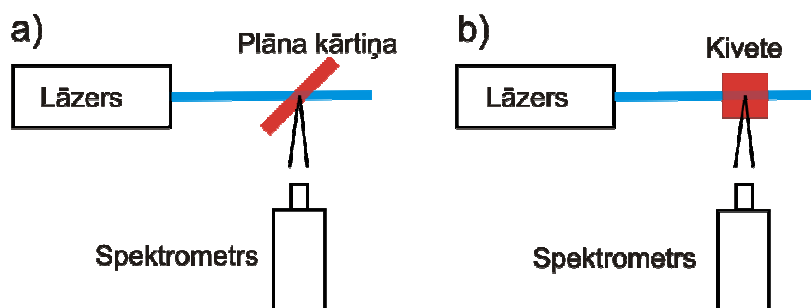
Silīcija fotodiode, kura tiek pielietota elektroluminiscences mērīšanai, tika kalibrēta, izmantojot dažādus viļņa garuma lāzerus, kuru jaudas tika noteiktas ar termisko jaudas sensoru 3A un jaudas mērītāju Ophir „Laserstar”. Lāzera viļņa garumi bija 473 nm, 532 nm un 671 nm. Tāda paša veida diode tika kalibrēta ar ksenona lampu un iegūta tuvu lineāra atkarība spektrālā diapazonā 380 nm līdz 760 nm, tādēļ šajā gadījumā no trīs iegūtiem punktiem tika veikta pārējā spektra diapazona jutības lineāra ekstrapolācija (skat. 4.7. b attēlu).

4.2.4 Fotoluminiscences parametru mērīšanas metodika un iekārtas

Pētāmiem paraugiem tika izmērīts fotoluminiscences spektrs, kvantu iznākums un dzišanas laika konstante.

4.2.4.1 Fotoluminiscences spektra mērīšanas iekārtas

Fotoluminiscences spektrs tika izmērīts ar divām iekārtām. Vienā mērījumu sērijā, fotoluminiscences reģistrēšanai, tika izmantots Ocean Optics HR4000 spektrometrs un par ierosmes avotu izmantojot 405 nm nepārtrauktā starojuma diodes lāzeru. Ierosmes stars un detektors atradās 90° leņķī viens pret otru. Plānā kārtiņā tika ielikta 45° un kivete ar šķīdumu 0° leņķī pret ierosmes lāzera staru (skat. 4.8. attēlu).



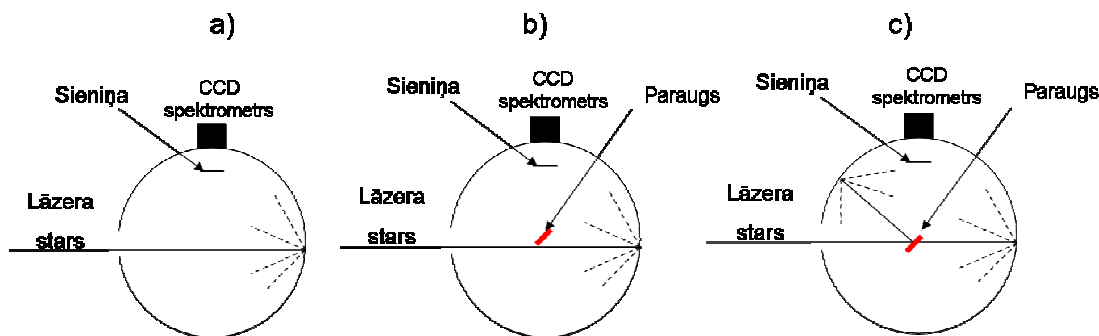
4.8. attēls. Luminiscences mērīšanas shematisks attēlojums. a) plānas kārtiņas un b) šķīduma gadījumā

Diemžēl šī spektrometra jutība ir maza virs 800 nm (skat. 4.7. a attēlu), kas ir arī limitējošais pilna spektra informācijas ieguves faktors. Otrā mērījuma sērijā tika veikta fotoluminiscences kvantu iznākuma noteikšanas laikā. Šis detektors var izmērīt luminiscences spektru līdz 1000 nm.

4.2.4.2 Fotoluminiscences kvantu efektivitātes mērīšanas metode un iekārta

Korekta fotoluminiscences kvantu iznākuma noteikšanai ir nepieciešams savākt visu no parauga izstaroto gaismu, tādēļ mērīšanai izmanto integrējošo sfēru. Pastāv vairākas metodes fotoluminiscences kvantu iznākuma mērīšanai. Šajā darbā izmantota metode, ko publicēja J. C. Mello ar līdzautoriem [88].

Metodes būtība balstās uz trīs saistītu mērījumu veikšanu, kuri parādīti 4.9. attēlā. Pirmajā mērījumā paraugs neatrodas integrējošā sfērā un tajā tiek iespīdināts lāzera stars. Gaismas intensitāte, kuru izmēra, ir I_{La} . Otrajā mērījumā paraugs atrodas



4.9. attēls. Fotoluminiscences kvantu iznākuma mērīšana. a) lāzera stara intensitātes mērīšana, b) fotoluminiscences intensitātes mērīšana, ierosinot ar izkliedēto lāzera gaismu, c) fotoluminiscences intensitātes mērīšana, ierosinot ar tiešu lāzera staru

integrējošā sfērā. Lāzera stars tiek novadīts tā, lai tas netrāpītu paraugam, bet izkliedētos uz sfēras sienas. Šajā gadījumā reģistrētā lāzera stara intensitāti izsaka:

$$I_{Lb} = I_{La}(1 - \delta), \quad 4-2$$

kur δ ir atstarotās gaismas absorbētā daļa.

Trešajā mērījumā paraugs atrodas sfērā un lāzera stars tiek novadīts tieši uz paraugu. Daļa no lāzera gaismas tiek absorbēta paraugā, un daļa atstarojas no parauga. Atstarotā intensitāte izkliedējas no sfēras sienas un vēl vienu reizi tiek absorbēta paraugā. Šādā konfigurācijā reģistrētā lāzera stara intensitāti izsaka:

$$I_{Lc} = I_{La}(1 - A)(1 - \delta), \quad 4-3$$

kur A ir vielas absorbcija un δ ir atstarotās gaismas absorbētā daļa.

No 3-2 un 3-3 formulas var izteikt paraugā absorbēto gaismas daļu:

$$A = \left(1 - \frac{I_{Lc}}{I_{Lb}}\right) \quad 4-4$$

Otrā mērījumā kopējo reģistrēto intensitāti var izteikt:

$$I_{Lb} + I_{Pb}, \quad 4-5$$

kur I_{Pb} ir parauga emitētās gaismas intensitāte.

Trešajā mērījumā reģistrētā gaismas intensitāte sastāv no diviem lielumiem. Pirmais saskaitāmais ir saistīts ar absorbētās gaismas radītās emisijas intensitāti, un otrais saskaitāmais ir saistīts ar izkliedētās gaismas radīto intensitāti:

$$I_{Lc} + I_{Pc} = \phi I_{La} A + (1 - A)(I_{Lb} + I_{Pb}), \quad 4-6$$

kur I_{Pc} ir parauga emitētās gaismas intensitāte un η_0 ir fotoluminiscences kvantu iznākums. Apvienojot 3-6 un 3-4 formulu var iegūt sakarību fotoluminiscences kvantu iznākuma aprēķināšanai:

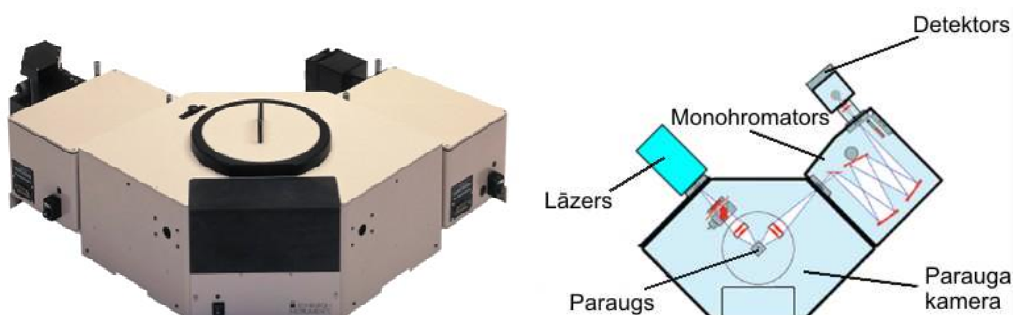
$$\phi = \frac{I_{Pc} + (1 - A)I_{Pb}}{I_{La}A}$$

4-7

Mērīšanas iekārta sastāv no integrējošās sfēras, kurai piestiprināts spektrometrs Hamamatsu PMA-11. Gaismas avots ir gaismas emitējošā diode, kuras noteikta spektra daļa tiek izdalīta ar monohromātoru. Darbā fotoluminiscence tika ierosināta ar 517 nm viļņu garumu. Vielas kvantu iznākumu noteica lietuviešu kolēģi no Viļņas Universitātes prof. Saulius Juršenas vadībā.

4.2.4.3 Fotoluminiscences dzišanas kinētika

Fotoluminiscences dzišanas kinētika tika mērīta ar iekārtu Edinburgh Instruments „Fluorescence Spectrometer F900” (skat. 4.10. attēlu)



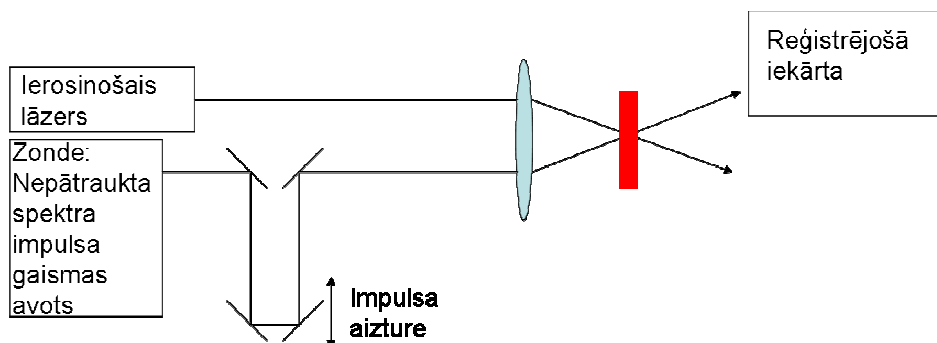
4.10. attēls. Fotoluminiscences dzišanas kinētikas mēriekārta. Edinburgh Instruments „Fluorescence Spectrometer F900” un tā optiskā shēma. Attēli pielāgoti no avota [89]

Ierosmes avots ir pusvadītāju lāzera diode Edinburgh EPL-375. Lāzers emitē gaismu ar viļņa garumu 375 nm, atkārtotāns frekvenci 10MHz un impulsa garums 50 ps. Vidējā lāzera intensitāte bija 0.15 mW/mm². Dzišanas kinētikas laika konstante tika iegūta veicot dekonvolūcijas procedūru, līdz ar to mazākā laika konstante, kuru var noteikt ir 50 ps. Pētītiem paraugiem luminiscences dzišanas kinētika mērīta luminiscences maksimumā.

4.2.5 Ierosināto stāvokļu absorbcijas pētījuma mēriekārtas shēma

Ierosināto stāvokļu absorbcijas spektroskopija parāda kā izmainās parauga absorbcija īsu laiku, parasti līdz nanosekundi, pēc parauga ierosināšanas, salīdzinot ar neierosinātu paraugu. Šī eksperimenta veikšanai ir nepieciešams impulsa lāzers, kura impulsa garums ir vairākas kārtas mazāks par nanosekundi. Zondes gaismai ir jābūt ar līdzīgu impulsa garumu. Klasiska eksperimenta shēma ir parādīta 4.11. attēlā. Ierosinošais un zondējošais lāzera stars tiek novirzīts tā, lai ietu caur vienu un to pašu

vietu paraugā. Zondes gaismas stara ceļā tiek ievietota sistēma, kura var mainīt impulsa ceļa garumu. Šāda sistēma nodrošina zondes gaismas impulsa nonākšanu uz parauga ar noteikta laika aizturi pēc ierosinošā lāzera impulsa nonākšanas uz paraugu. Mainot zondes gaismas stara ceļa garumu, mainās laika nobīde starp ierosinošo un zondējošo impulsu.

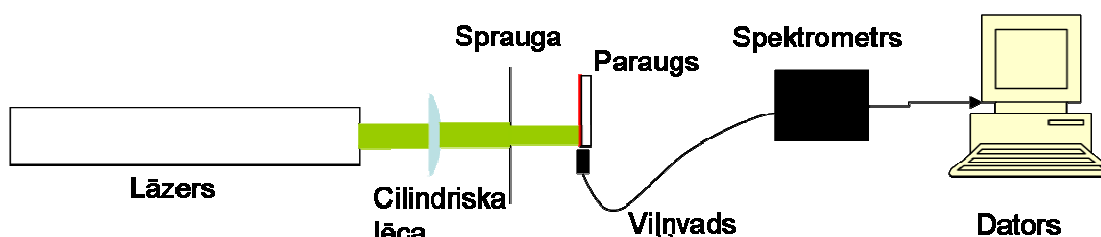


4.11. attēls. Ierosināto stāvokļu absorbcija pētījuma shēma

Darbā tika izmantota ierosināto stāvokļu absorbcijas mēriekārta Light Conversion „Pump-probe spectrometer PPS-1”. Šajā sistēmā par gaismas avotu tiek izmantots tā paša uzņēmuma Ti:Safīra lāzers, kura impulsa garums ir 130 fs un atkārtšanās frekvence 1 kHz. Sistēma ļauj veikt mērījumus ar izšķiršanas spēju 100 fs. Darbā ierosināto stāvokļu absorbcija tika noteikta 5 ps pēc ierosināšanas ar 470 nm viļņa garuma lāzera gaismu.

4.2.6 Pastiprinātās spontānās emisijas mērīšanas iekārta

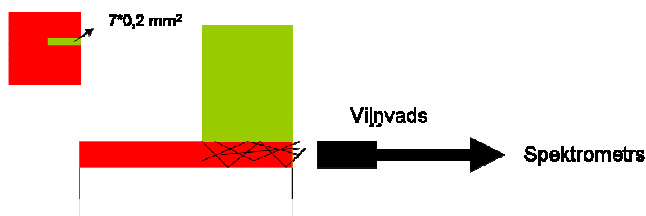
Pašbūvētā pastiprinātās spontānās emisijas mērīšanas iekārtas shēma ir parādīta 4.12. attēlā. Ierosmes viļņa garums bija 532 nm, kura avots Ekspla SL 312 Nd:YAG impulsa lāzers. Impulsa garums bija 150 ps ar atkārtšanās frekvenci 10Hz. Lāzera stars tika



4.12. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas mērīšanas shēma

fokusēts uz parauga malas ar cilindrisku lēcu, veidojot garenu laukumu (skat. 4.13. attēlu). Optiskā sprauga atrodas starp cilindrisku lēcu un paraugu, lai pa vienu lāzera stara intensitātes profila asi no Gausa sadalījuma varētu iegūt vienmērīgu lāzera intensitātes sadalījumu, tādā veidā nodrošinot vienmērīgu apgaismojumu 7 mm garumā.

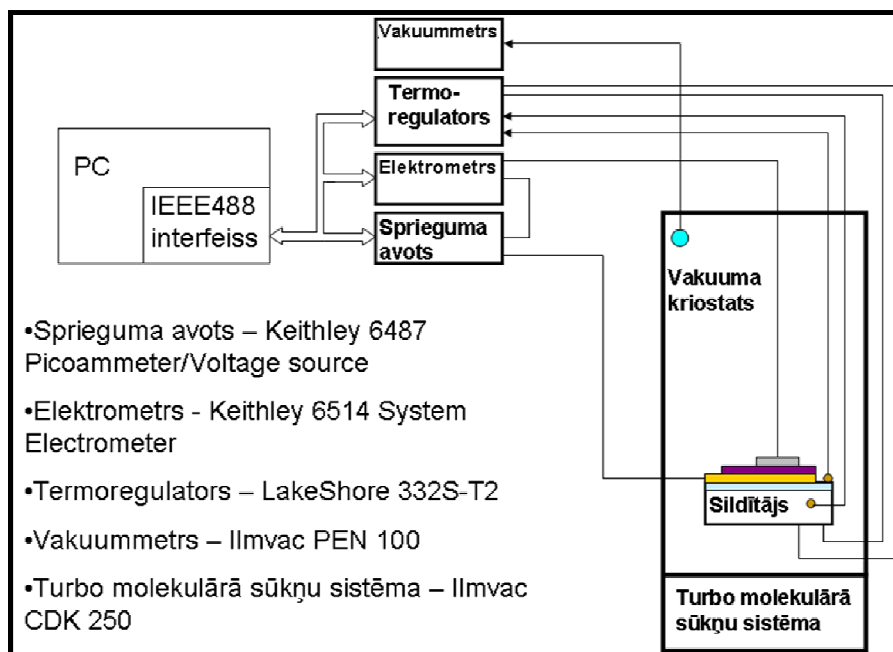
Pa otru asi stars tiek safokusēts uz 0,2 mm. No parauga izstarotās gaismas reģistrēšanai pie tā malas tika pielikts viļņvads, kurš bija savienots ar Ocean Optics HR4000 spektrometru (skat. 4.12. un 4.13. attēlu). Iegūtais spektrs tika reģistrēts ar datoru. Emisijas spektrs tika iegūts pie dažādām lāzera jaudām, kuras tika nolasītas pirms katra mērījuma ar termisko jaudas sensoru 3A un jaudas mērītāju Ophir „Laserstar”.



4.13. attēls. Parauga apgaismošanas ģeometrija

4.2.7 Voltampēru raksturlīknes uzņemšanas un lādiņnesēju lamatu līmeņu noteikšanas mēriekārta

Voltampēru raksturlīkņu un aktivācijas enerģiju mērījumi (skat. 4.14. attēlu) tika veikti vakuuma kriogēnā sistēmā pie spiediena $9 \cdot 10^{-9}$ Bar. Paraugs ar kobalta pastu tika piestiprināts pie sildītāja, un ar sudraba pastu tika pielikti kontakti. Kobalta pasta nodrošina termisku kontaktu starp paraugu un sildītāju. Parauga temperatūru kontrolē ar

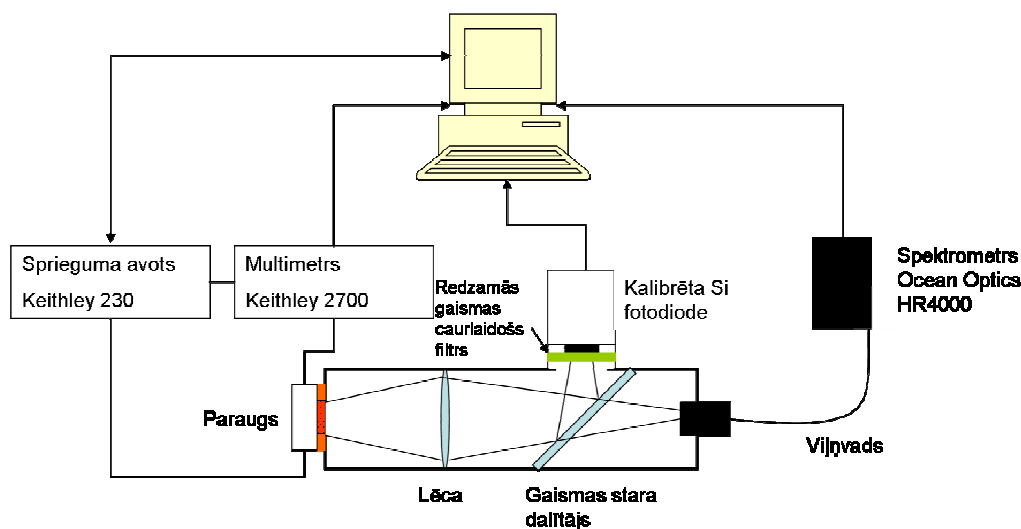


4.14. attēls. Voltampēru raksturlīknes un aktivācijas enerģijas mēriekārtas blokshēma [90] LakeShore 332S-T2 iekārtu. Termopāri atrodas divās vietās. Viens pie sildītāja, ar kura palīdzību tiek regulēta parauga temperatūra, un otrs uz parauga, lai varētu precīzi noteikt parauga temperatūru. Dzesēšanu nodrošina ar šķidro slāpekli. Paraugs tika

dzesēts un sildīts 15°K robežās no 235°K līdz 250°K, kas ir optimāls temperatūras diapazons, lai labi varētu novērot strāvas izmaiņas no temperatūras. Paraugam uzliktais spriegums bija robežās no 0 V līdz 100 V, kas tika nodrošināts ar Keithley 6487 iekārtu. Strāva tika mērīta ar elektrometru Keithley 6514. Elektrometrs nodrošina strāvas mērīšanu no 100 aA līdz 21 mA. Visu iekārtu darbība tika kontrolēta ar datora palīdzību, kurā laboratorijā izveidotā programma var mainīt temperatūru un spriegumu, kā arī reģistrēt strāvu.

4.2.8 Elektroluminiscences mērīšanas iekārta

Elektroluminiscences mērīšanas iekārta ir pašbūvēta, kura tapusi šī darba ietvaros. Mērījumu shēma ir parādīta 4.15. attēlā.



4.15. attēls. Elektroluminiscences mērīšanas iekārtas shēma

Shēmu var sadalīt divās daļās: elektriskā un optiskā. Elektroluminiscences novērošanai, ir nepieciešams paraugam pielikt spriegumu, kas tiek darīts ar sprieguma avotu Keithley 230. Caur paraugu plūstošā strāva tiek mērīta ar multimetru Keithley 2700. Visas gaismas reģistrēšanai nepieciešamās daļas tika savietotas ar speciāli izstrādātu cauruli (skat. 4.15. attēlu). Būtiski ir zināt telpas leņķi, no kura tiek izstarota gaisma, tādēļ šī cilindra iekšpusē ir nomelnināta, lai no lielāka telpas leņķa nākusi gaisma tiktu absorbēta un no sieniņām atstarotā gaisma nenonāktu uz detektoriem. Caurules iekšpusē atrodas savācējlēca, aiz kuras ir 50/50 stara dalītājs. Viena daļa no parauga emitētās gaismas nonāk Si fotodiodē caur filtru, kas laiž cauri gaismu spektrālā diapazonā no 380 nm līdz 760 nm. Otra daļa no emitētās gaismas nonāk viļņvadā, kurš savienots ar kalibrētu spektrometru Ocean Optics HR4000. Parauga elektroluminiscējošā laukuma centrs atrodas uz optiskās ass. Attālums starp paraugu un

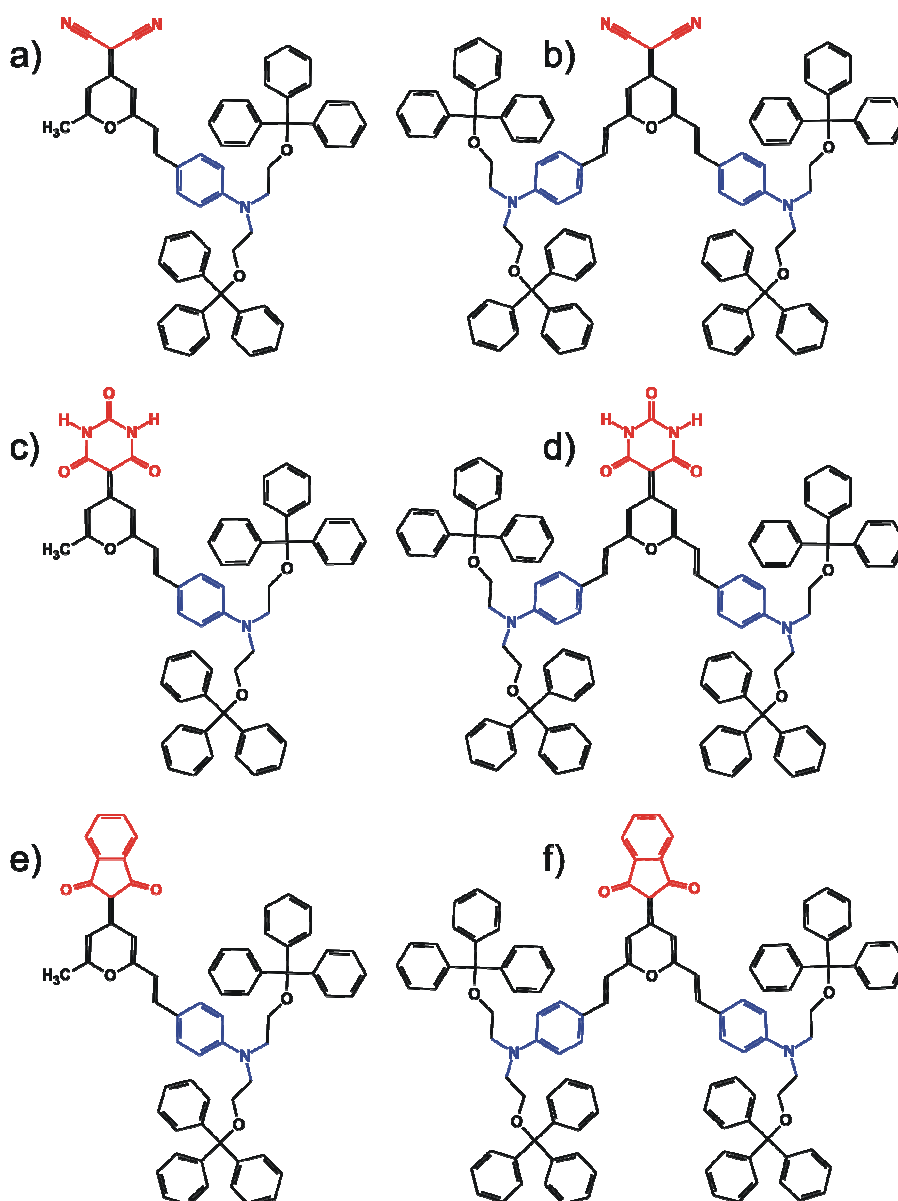
lēcu ir tāds, ka redzes leņķis no parauga līdz lēcai ir ap 20° . Visas iekārtas ir pieslēgtas pie datora, un ar īpašu pašveidotu programmu tiek veikta eksperimenta vadība un datu reģistrācija. Šī programma nodrošina paraugam pieliktā sprieguma maiņu, kā arī pie katra sprieguma nolasa caur paraugu plūstošo strāvas stiprumu, elektroluminiscences intensitāti un spektru. Elektroluminiscences mērījumi notika gaisā.

5 REZULTĀTI UN DISKUSIJA

5.1 Optisko īpašību atkarība no molekulu struktūras

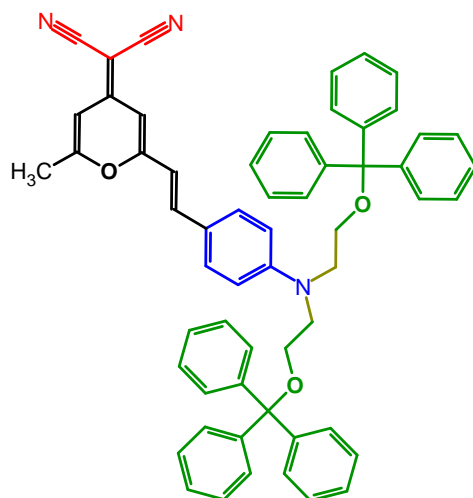
5.1.1 Oriģinālas piraniliden fragmentu saturošas organiskās molekulas

Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, prof. Valda Kokara vadība, tika sintezēti seši piraniliden atvasinājumi, kuri plānās kārtiņās veido amorfo struktūru. Molekulas var sadalīt trīs grupās pēc elektronu akceptorās grupas (skat. 5.1. attēlu). Katrā grupā ir savienojumi ar vienu vai divām elektronu



5.1. attēls. a) DWK-1, b) DWK-2, c) JWK-1, d) JWK-2, e) ZWK-1, f) ZWK-2. Sarkans – elektronu akceptorā grupa, zils – elektronu donorā grupa. Vēlu pilnie nosaukumi minēti tekstā.

donorām grupām. 4-dicianometilēn-2-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-6-metil-4H-pirāns (**DWK-1**) ir modificēta **DCM** molekula (skat. 2.6. nodaļu), kurai pie slāpekļa esošā butil grupa ir aizvietota ar divām telpiskām tritiloksietil grupām (skat. 5.2. attēlu).

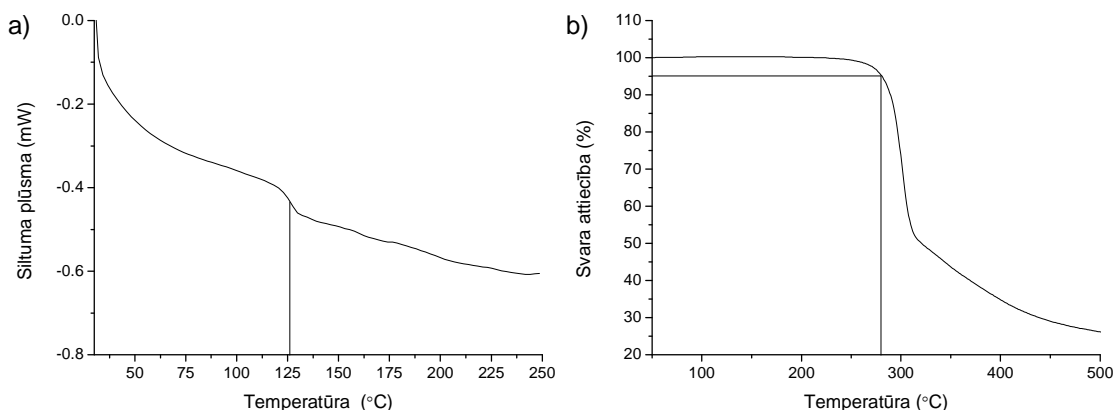


5.2. attēls. 4-dicianometilēn-2-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-6-metil-4H-pirāns (**DWK-1**). Sarkans – elektronu akceptorā grupa, zils – elektronu donorā grupa, zaļš – telpiskās tritiloksietil grupas

Šādas telpiskas grupas ieviešana ļauj molekulām veidot amorfu struktūru plānās kārtiņās, kuras pagatavotas no šķīduma. Tritiloksietil grupas ir visām šajā darbā pētītajām molekulām. Tā kā tās ir pievienotas pie elektronu donorās grupas, tad molekulām, kurām ir divas donorās grupas, ir arī četras tritiloksietil grupas. Otra molekula ar malononitril kā elektronu akceptoru grupu ir 4-dicianometilēn-2,6-di-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-4H-pirāns (**DWK-2**). Barbitur skābe ir elektronu akceptorā grupa 2-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-6-metil-4H-pirān-4-pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions (**JWK-1**) un 2,6-di-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-4H-pirān-4-pirimidīn-2,4,6(1H,3H,5H)-trions (**JWK-2**) molekulām, bet indandionil grupa molekulām 4-(Indān-1,3-dionil)-6-metil-2-(4-(N,N-ditritiloksietil)amino)stiril-4H-pirāns (**ZWK-1**) un 4-(indān-1,3-dionil)-2,6-bis-(4-(N,N-ditritiloksietil)amino)stiril-4H-pirāns (**ZWK-2**). Visu pētāmo molekulu struktūrformulas ir parādītas 5.1. attēlā un to sintēze ir aprakstīta [91].

Pēc sintēzes tika noteiktas šo savienojumu stiklošanās, kušanas un sadalīšanās temperatūras. Stiklošanās temperatūra tika noteikta ar diferenciālās skenējošās kalorimetrijas metodi, kur tiek apskatīta vielas siltumietilpības maiņa atkarībā no temperatūras. Par stiklošanās temperatūru tiek uzskatīta temperatūra, kur ir novērojams līknes pārliekuma punkts (skat. 5.3. a attēlu). Kušanas temperatūra vielai tika noteikta

tiešā veidā piefiksējot temperatūru, pie kuras viela izkūst. Sadalīšanās temperatūras noskaidrošanai tika izmantota termograviometrijas metode, kurā mēra vielas masas izmaiņas pie noteiktas temperatūras. Šajā darbā par sadalīšanās temperatūru tiek uzskatīta temperatūra, kurā sākotnējā masa ir samazinājusies par 5% (skat. 5.3. b attēlu).



5.3. attēls. Vielas **JWK-2** raksturīgo temperatūru noteikšana. a) stiklošanās un b) sadalīšanās temperatūras noteikšana

Šo savienojumu stiklošanās temperatūras ir lielākas par 100°C, kušanas temperatūra virs 140°C un sadalīšanās temperatūra virs 260°C (skat. 5-1. tabulu)

5-1. tabula. Pētāmo vielu raksturīgākās temperatūras. T_{st} – stiklošanās temperatūra, T_k – kušanas temperatūra, T_{sad} – sadalīšanās temperatūra. [91]

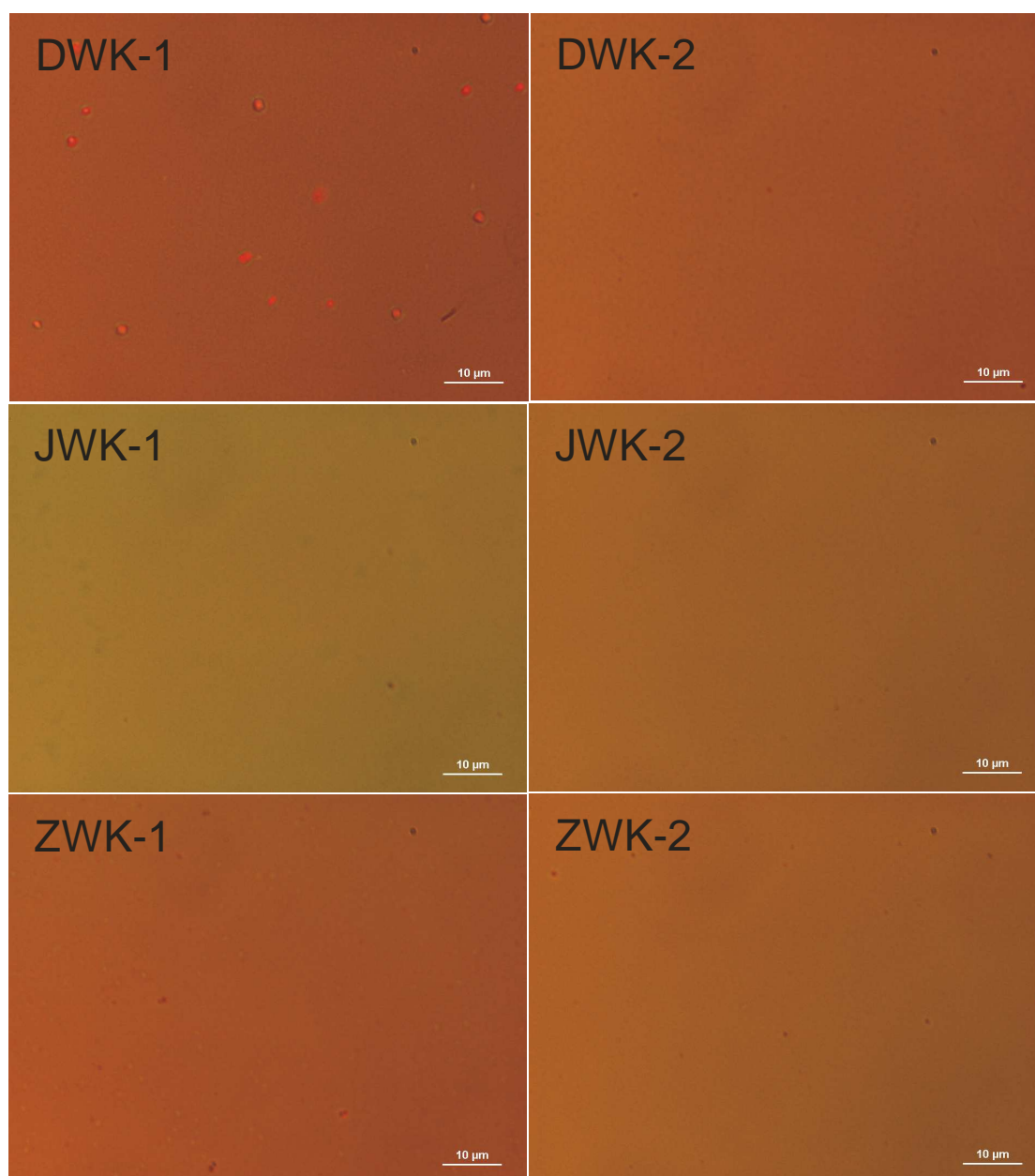
	DWK		JWK		ZWK	
	1	2	1	2	1	2
$T_{st}, ^\circ\text{C}$	-	112	120	127	110	118
$T_k, ^\circ\text{C}$	250	148	146	144	212	144
$T_{sad}, ^\circ\text{C}$	267	296	266	283	274	284

5.1.2 No šķīduma pagatavoto amorfo plāno kārtiņu morfoloģija

Šajā darbā pētīto vielu galvenā īpašība ir spēja veidot amorfu struktūru plānās kārtiņās, kuras pagatavotas no šķīduma. Viens būtisks pierādījums ir stiklošanās temperatūras esamība, bet ne mazāk svarīgi ir noskaidrot pagatavoto kārtiņu morfoloģiju. Optiskajā mikroskopā iegūto kārtiņu attēli dod šādu informāciju.

Kā redzams 5.4. attēlā visās kārtiņās nav izteiktu graudu. Tikai dažos paraugos var novērot mazus punktiņus, kas ir kristāliņi. Vielas **DWK-1** paraugā tie ir visizteiktākie. Dažus var novērot arī **ZWK-1**, **ZWK-2**, **DWK-2** paraugos. Kristāliņus nevar redzēt paraugos, kuri pagatavoti no **JWK-1** un **JWK-2** molekulām. Agregātu skaits optiskajos attēlos korelē ar stiklošanās temperatūras mērījumiem. Vielai **DWK-1**, kurai nevarēja noteikt stiklošanās temperatūru (skat. 5-1. tabulu) plānajā kārtiņā ir

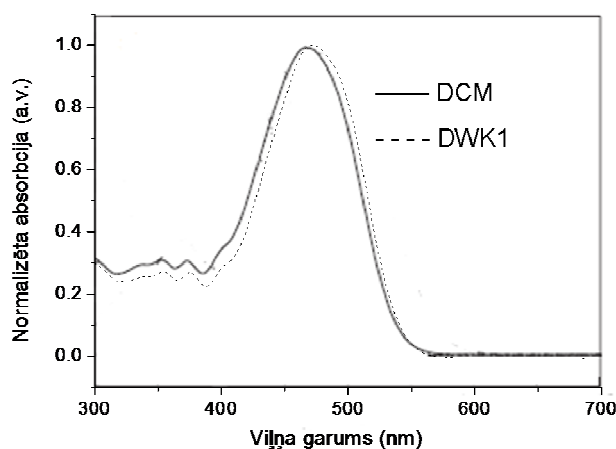
visvairāk agregātu. Vielām ar vislielāko stiklošanās temperatūru ir visdzidrākās kārtiņas, kurās grūti saskatīt kāda agregāta izveidošanos. Vismaz ne lielāka pa 1 μm . Vielām ar stiklošanās temperatūru diapazonā no 110 $^{\circ}\text{C}$ līdz 120 $^{\circ}\text{C}$, to veidotās kārtiņas parādās pa kādam kristāliņam. Turklāt, palielinoties stiklošanās temperatūrai, kristāliņu skaits samazinās. Kopumā var uzskatīt, ka redzami mazie agregāti neietekmē kārtiņu optisko kvalitāti un izveidotās kārtiņas ir pietiekoši labas optiskiem mērījumiem.



5.4. attēls. Pētāmo savienojumu, no šķīduma pagatavoto, plāno kārtiņu optiskie attēli

5.1.3 Triteloksietil grupas ietekme uz elektronu optiskām pārejām molekulā

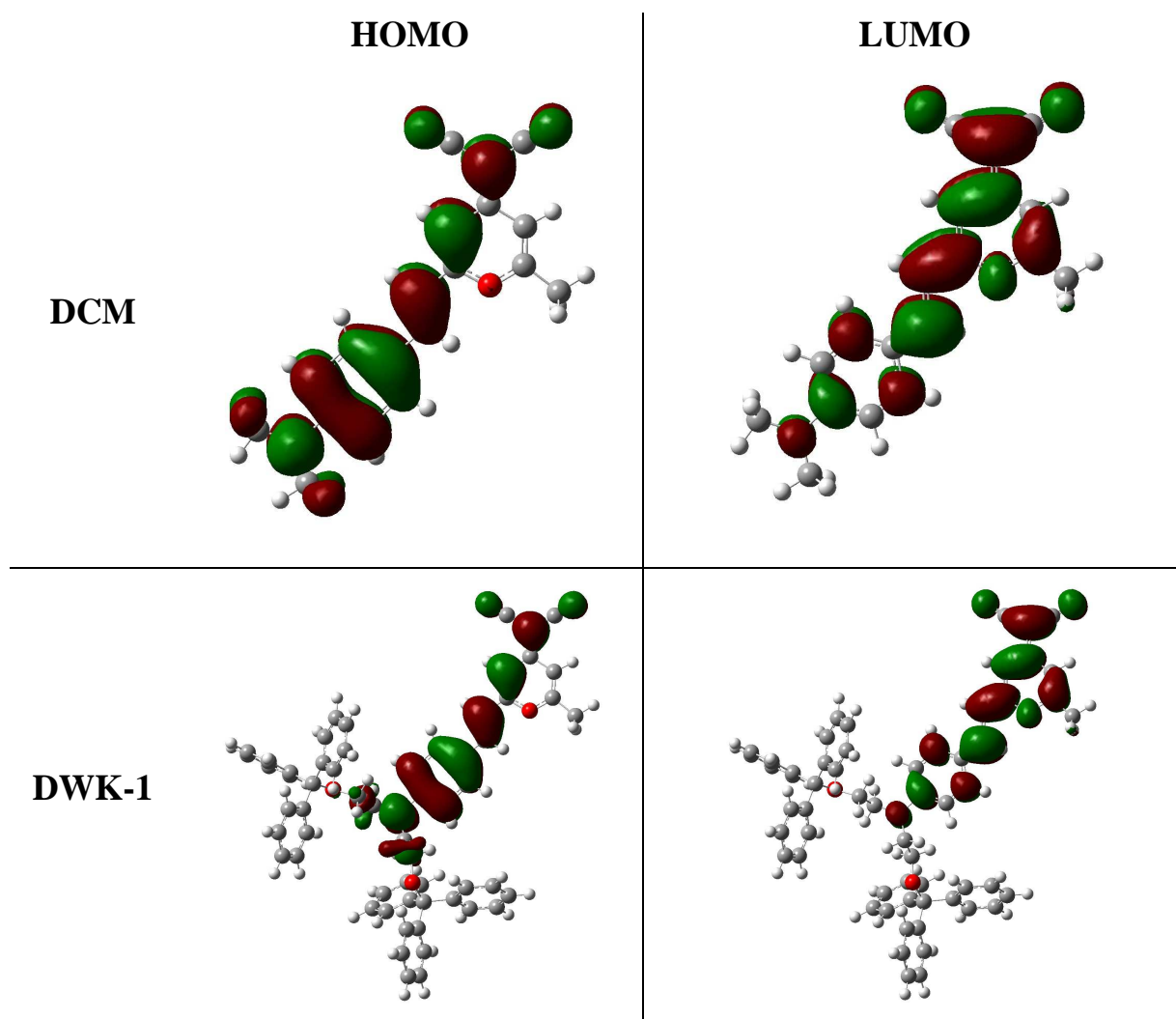
Telpiskā triteloksietil grupa, kura kovalenti piesaistīta pie molekulas, palīdz veidot amorfu struktūru plānās kārtiņās. Būtiski ir noskaidrot šīs grupas ietekmi uz elektronu optiskām pārejām molekulā. Ja šī ietekme ir neievērojama, tad šāda veida grupu var piesaistīt pie citiem hromoforiem, nemainot molekulas optiskās īpašības. Salīdzināšanai tika izvēlētas divas vielas: **DCM** un **DWK-1**. Tās satur to pašu aktīvo hromofora fragmentu, vienīgā atšķirība ir tā, ka **DWK-1** molekula papildus satur amorfu struktūru veidojošo triteloksietil grupu. Salīdzinot abu vielu absorbcijas spektrus dihlormetāna šķīdumā (skat. 5.5. attēlu), novēro 8 nm maksimuma nobīdi **DWK-1** vielai.



5.5. attēls. **DCM** [73] un **DWK-1** vielu absorbcijas spektrs dihlormetānā

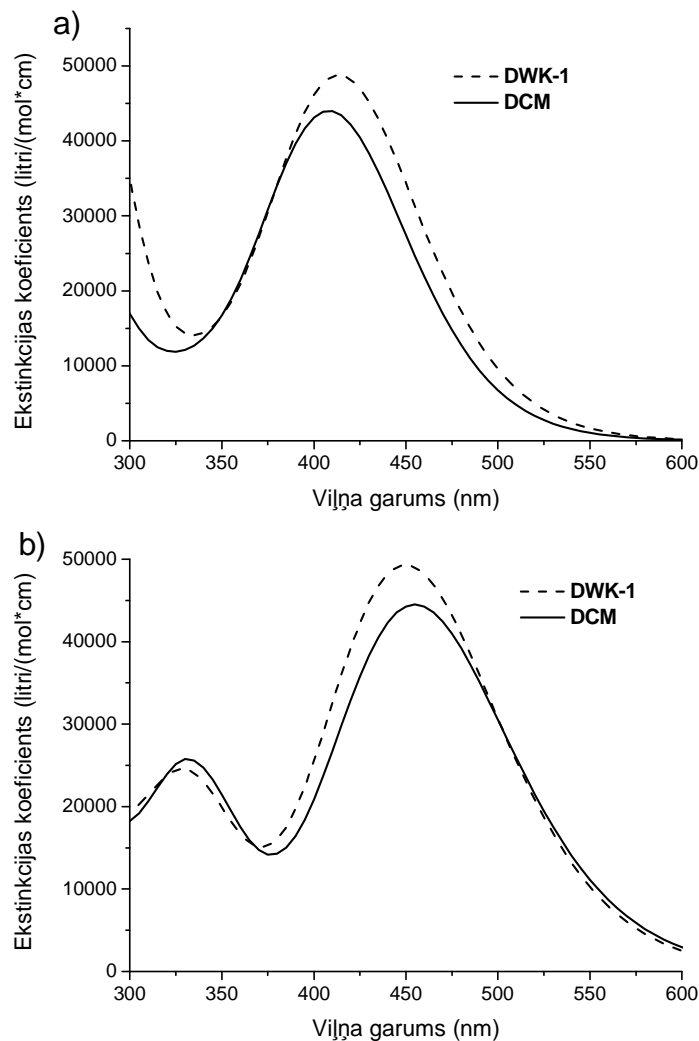
Mazo absorbcijas spektra nobīdi varētu apstiprināt arī kvantu ķīmijas aprēķini, kuri tika veikti ar programmu Gaussian 09W, izmantojot DFT metodi ar hibrīdo B3LYP & 6-31G (p,d) funkcionāli. Vispirms tika veikta molekulu ģeometrijas optimizācija un tam sekojoša elektronisko īpašību modelēšana ar TD DFT metodi. Spektru aprēķinos šķīdinātāja (dihlormetāna) ietekme tika ņemta vērā, izmantojot CPCM modeli.

Absorbciju var uzskatīt, kā pāreju no augstākās aizņemtās molekulārās orbitāles (HOMO) uz zemāko neaizņemto molekulāro orbitāli (LUMO) (skat. 2.1.3. nodaļu). 5.6. attēlā ir parādīts molekulārās orbitāles **DCM** un **DWK-1** molekulām. Neskatoties uz telpisko triteloksietil grupu, molekulārās orbitāles ir identiskas gan HOMO, gan LUMO līmenī. Tā kā šo molekulu hromoforā daļa ir vienāda, tad varētu secināt, ka pārejas enerģijas no viena līmeņa uz otru ir tuvas.



5.6. attēls. DCM un DWK-1 molekulu augstākā aizņemtā un zemākā neaizņemtā molekulārā orbitāle.

Tomēr labāk ir veikt salīdzinājumu starp aprēķinātām pārejas enerģijām, kas veido absorbcijas spektru. Modelētais **DWK-1** vielas absorbcijas joslas maksimums vakuumā ir nobīdīts par 5 nm uz spektra sarkano pusi salīdzinot ar **DCM** vielu (skat. 5.7. a attēlu). Dihlormetāns varētu ieviest korekcijas absorbcijas joslas novietojumā, ko var novērot modelētos absorbcijas spektros dihlormetānā. Šajā gadījumā **DWK-1** vielas absorbcijas josla ir nobīdīta par 5 nm uz spektra zilo pusi salīdzinot ar **DCM** vielu (skat. 5.7. b attēlu), kaut gan eksperiments parāda pretēju nobīdi (skat. 5.5. attēlu). Te gan jāievēro, ka aprēķini nevar ņemt vērā visas nianšes. Piemēram, iepriekš pieminētā tritiloksietil grupa ne tikai ekranē šķīdumu (ko aprēķini ņem vērā), bet var kaut kādā mērā mainīt sistēmas (šķīdinātājs-viela) dielektrisko caurlaidību, līdz ar to nobīdot **DWK-1** vielas absorbcijas joslu uz sarkano spektra pusi. Mazās nobīdes (<8 nm) var neņemt vērā un uzskatīt, ka tritiloksietil grupa ļoti maz ietekmē elektronu optiskās pārejas molekulā.

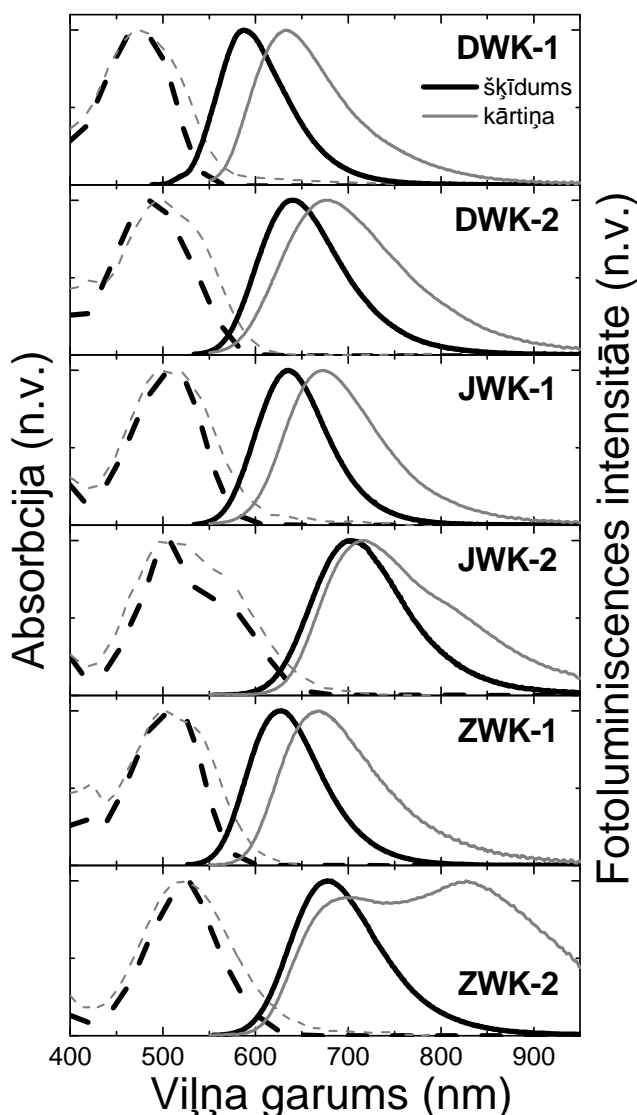


5.7. attēls. Modelētie **DWK-1** un **DCM** vielu absorbcijas spektri a) vakuumā un b) dihlormetāna šķīdumā

5.1.4 Šķīdumu un amorfo plāno kārtiņu absorbcijas un fotoluminiscences īpašības

Pētāmo vielu absorbcijas un luminiscences spektri dihlormetāna šķīdumā un plānā kārtiņā ir parādīti 5.8. attēlā un galvenie raksturlielumi apkopoti 5-2. tabulā. Visiem savienojumiem absorbcija šķīdumos un plānās kārtiņās ir spektrālā rajonā no 400 nm līdz 650 nm, turklāt absorbcijas josla sastāv no vairākām joslām, kuras ne vienmēr var labi izšķirt. Visizteiktākā joslu atšķirība ir **JWK-2** gadījumā. Šo dažādo joslu izcelsme varētu būt dažādu molekulu konfigurācijas ar atšķirīgām elektronu pārejām. Vienkāršības labad tiks salīdzināts tikai absorbcijas joslas izteiktākais maksimums. Vielai **ZWK-1**, kurai indandionil grupa ir elektronu akceptorā grupa, un vielai **JWK-1**, kurai elektronu akceptorā grupa ir barbitur skābe, absorbcijas maksimums šķīdumā ir

nobīdīts par 40 nm uz spektra sarkano pusi, salīdzinot ar vielu **DWK-1**, kurai malononitril ir elektronu akceptorā grupa. Absorbcijas spektram ir sarkanā nobīde savienojumiem ar divām 4-((N,N-ditritiloksietil)amino)stiril elektronu donorām grupām, salīdzinot ar vienu elektronu donoro grupu vielām. Vielām **DWK-2** un **ZWK-2** ir novērota absorbcijas maksimuma nobīde uz garo viļņu pusi attiecīgi par 17 nm un 11 nm, salīdzinot ar **DWK-1** un **ZWK-1**.



5.8. attēls. Šķīdumu (melns) un plāno kārtiņu (pelēks) absorbcijas (raustīta līnija) un fotoluminiscences (nepārtraukta līnija) spektri

Līdzīga nobīde tika novērota, salīdzinot **d-DCM** (divas elektronu donorās grupas) ar **DCM** (vienu elektronu donorā grupa) [79]. Autori sarkano nobīdi izskaidro ar dažādu konjugācijas garumu. Molekulai ar divām elektronu donorām grupām ir garāka konjugācija. Otrs skaidrojums varētu būt spēcīgāka elektronu donorā grupa, jo abas donorās grupas strādā vienlaicīgi, pastiprinot donorās daļas īpašības. **JWK-2** vielai ir

citādāka absorbcijas joslas forma salīdzinot ar **JWK-1**. Papildus absorbcijas maksimumam parādās arī izteikts plecs sarkanajā spektra daļā.

5-2. tabula. Pētāmo vielu absorbcijas un luminiscences raksturlielumi. λ_{abs} – absorbcijas maksimuma viļņa garums, ϵ – ekstinkcijas koeficients, α – absorbcijas koeficients, λ_{em} – luminiscences maksimuma viļņa garums.

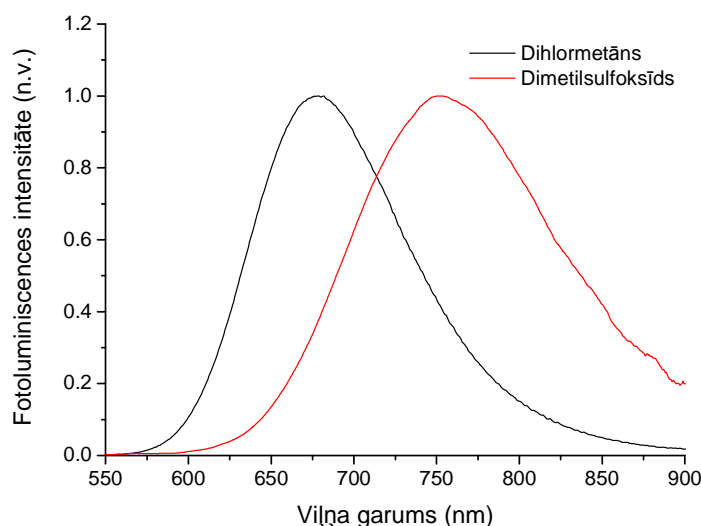
	Šķīdums						Plāna kārtiņa					
	DWK		JWK		ZWK		DWK		JWK		ZWK	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
λ_{abs} , nm	472	489	511	502, 570	514	525	472	494	514	499, 572	498	519
ϵ , $10^4 \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$	3.57	6.95	5.16	7.60 4.45	5.70	8.96						
α , $10^4 \cdot \text{cm}^{-1}$							7.65	4.17	6.84	3.40 2.55	5.16	4.66
λ_{em} , nm	587	640	635	701	627	678	632	678	673	717	668	699, 827

DWK-1 vielai šķīduma fotoluminiscences spektram ir 115 nm liela Stoksa nobīde. Vielu **JWK-1** un **ZWK-1** luminiscences josla ir līdzīga kā **DWK-1** ar attiecīgi 124 nm un 113 nm nobīdi uz sarkano pusi ar luminiscences maksimuma viļņa garumu 635 nm un 627 nm. Vielām ar divām donorām grupām var novērot Stoksa nobīdi līdz pat 150 nm. Fotoluminiscences spektrs ir nestrukturēts un ar lielu Stoksa nobīdi, kas izskaidrojams ar ierosinātā stāvokļa relaksāciju uz citu molekulas ģeometriju un ierosināto stāvokļu iekšmolekulārā lādiņu pārnese dabu [92].

Molekulu veidotās amorfās plānās kārtiņās absorbcijas spektri ir līdzīgi šķīduma spektriem un absorbcijas maksimuma nobīde praktiski visos gadījumos ir neievērojama. Ierosināto stāvokļu mijiedarbība izsauc platākas joslas rašanos, kurā nevar izšķirt svārstību sīkstruktūru. Absorbcijas spektra maksimuma viļņa garums ir nobīdīts uz sarkano pusi secīgi **DWK-1**, **JWK-1** un **ZWK-1** savienojumiem. Spēcīgāka akceptorā grupa pārbīda absorbcijas spektru uz garāku viļņa garuma pusi. Vielas **ZWK** un **DWK** ar divām donorām grupām absorbcijas maksimums ir nobīdīts par attiecīgi 21 nm un 22 nm pret vielām ar vienu elektronu donoro grupu. **JWK** vielai absorbcijas maksimuma pozīcijas nobīdi ir sarežģīti noteikt, jo vielai ar divām elektronu donorām grupām ir izteikts plecs, kurš ļoti vāji parādās vielai ar vienu elektronu donoro grupu.

Fluorescences spektram visu molekulu veidotajās plānās kārtiņās ir sarkanā nobīde, salīdzinot ar šķīdumu spektriem. Savienojumiem ar vienu elektronu donoro grupu fotoluminiscences joslas forma ir līdzīga ar šķīdumā novēroto. Tai pašā laikā **ZWK-2**, **JWK-2** un **DWK-2** vielām plānā kārtiņā parādās vēl viena, uz lielāku viļņu garumu vērsta, luminiscences josla. Šī josla ir vāji saredzama **DWK-2** un **JWK-2** gadījumā, jo tās intensitāte maksimumā ir tikai attiecīgi 0,1 un 0,5 no galvenās luminiscences maksimuma intensitātes. Dominējošs, ar attiecību 1,1 no pamata luminiscences intensitātes, tas ir **ZWK-2** savienojumam.

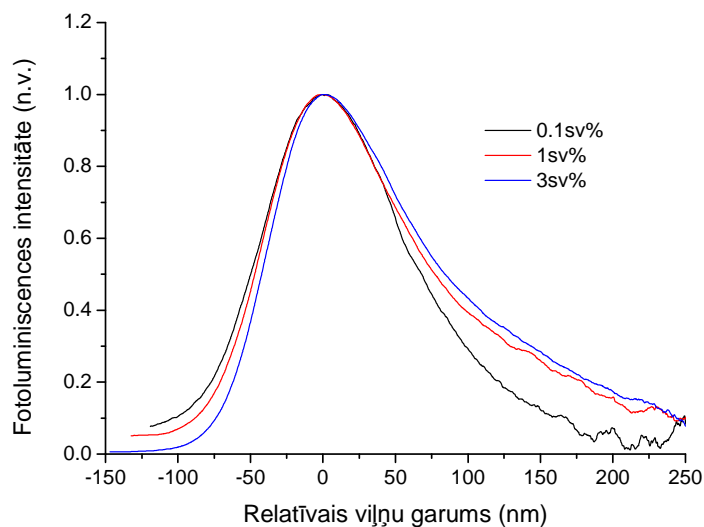
Viens no iemesliem varētu būt dažāda apkārtējā vide. Dihlormetāns ir maz polārs šķīdinātājs (maza dielektriskā caurlaidība) un iespējams šis efekts parādās pie polārākas vides, kā tas ir plānas kārtiņas gadījumā. Iejaucot **ZWK-2** molekulas dimetilsulfoksīdā, kuras dielektriskā caurlaidība ir desmit reizes lielāka par dihlormetānu, netika novērota papildus luminiscences josla (skat. 5.9. attēlu), kas liecina, ka apkārtējā vide nerada plānā kārtiņā novēroto luminiscences joslu pie lieliem viļņu garumiem.



5.9. attēls. Vielas **ZWK-2** fotoluminiscences spektri dihlormetānā un dimetilsulfoksīdā

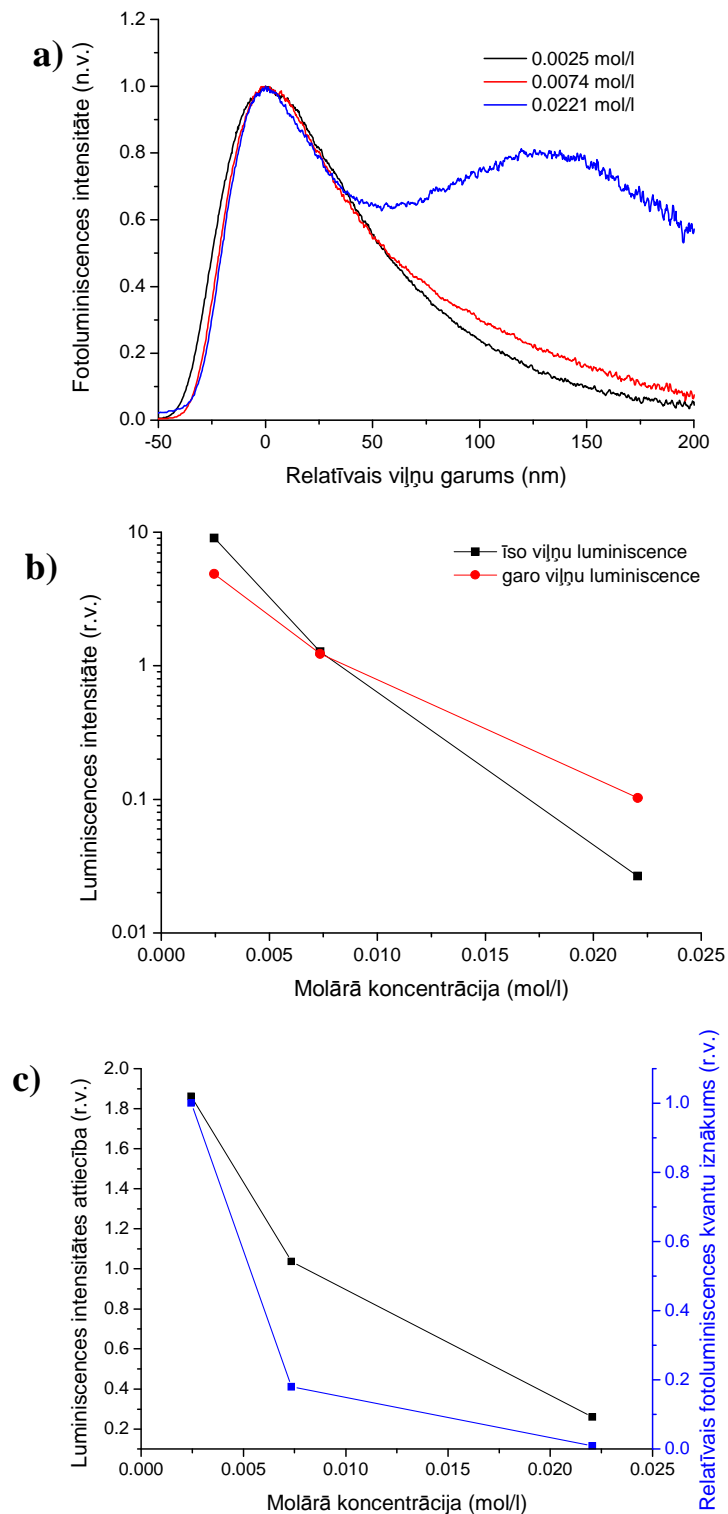
Neatšķaidītā plānā kārtiņā var veidoties mazi agregāti, piemēram, dimēri, kuri varētu būt papildus luminiscences joslas rašanās avots. Lai samazinātu mazu agregātu (dimēru) veidošanos **ZWK-2** viela tika iejaukta polimetilmetakrilātā (**PMMA**). Pat pie mazām vielas koncentrācijām, kur dimēru veidošanas varbūtība ir ļoti niecīga, tik un tā fotoluminiscences spektrā ir redzams plecs garo viļņu pusē (skat 5.10. attēlu). Turklāt neatkarīgi no koncentrācijas (1 sv% vai 3 sv%) pleca intensitāte daudz nemainās. Tas izslēdz luminiscenci no dimēriem, jo, palielinot molekulas koncentrāciju matricā, dimēru skaitam būtu ievērojami jāpieaug. Te gan jāatzīmē, ka pie ļoti mazas koncentrācijas 0.1 sv% šī josla ir praktiski nemanāma tāpat, kā pie mazas koncentrācijas

šķīdumā. Tas tomēr liecina, ka otras joslas veidošanās iemesls ir meklējams starpmolekulārā mijiedarbībā.



5.10. attēls. Vielas **ZWK-2** fotoluminiscences spektri polimetilmetakrilāta (**PMMA**), kurā ieviesta dažādu koncentrāciju viela (relatīvais viļņa garums ņemts pret luminiscences maksimuma viļņa garumu).

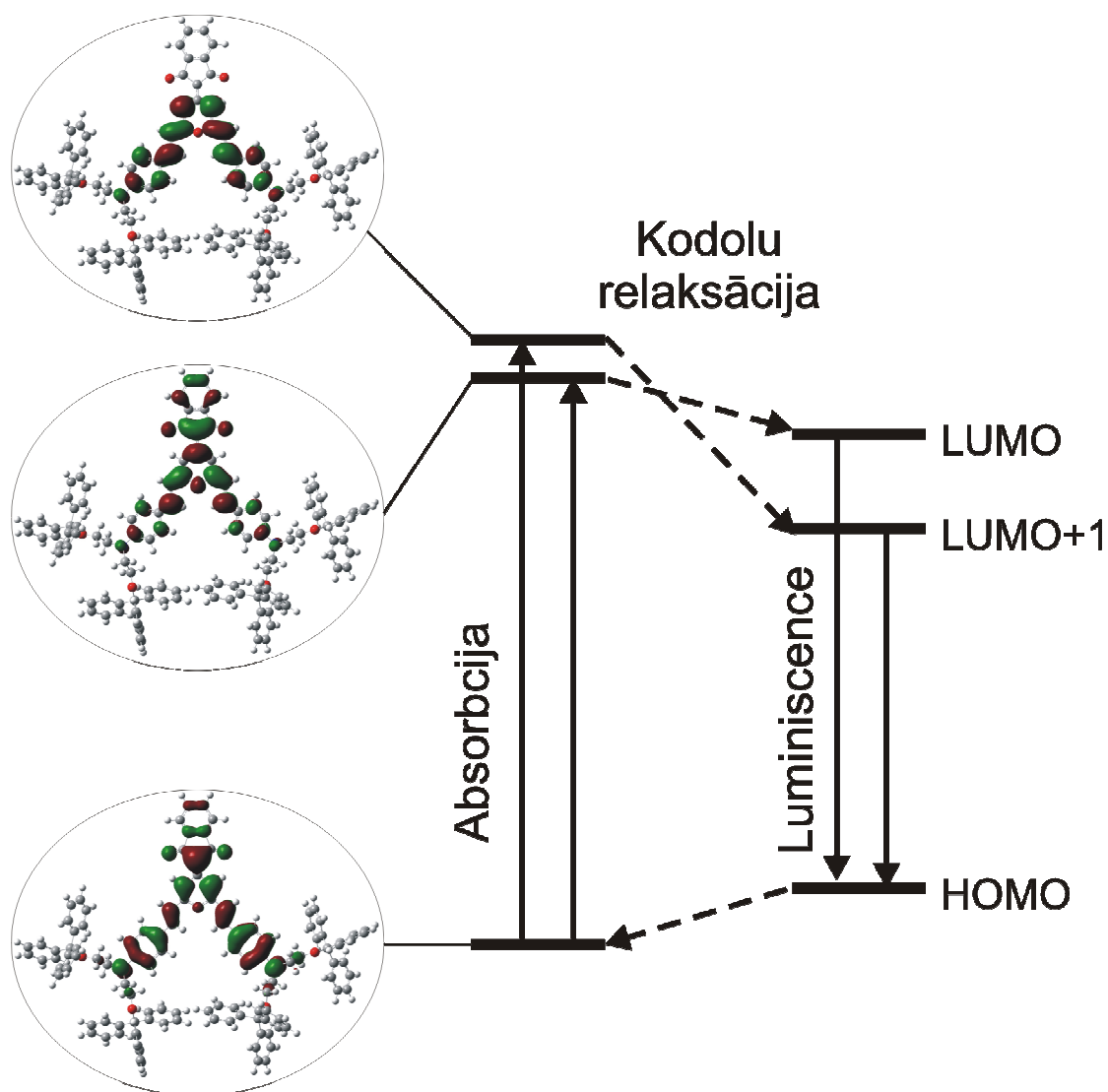
Spēcīgai molekulu mijiedarbībai būtu jāparādās arī šķīdumā, pie lielākas koncentrācijas, kas varētu novest pie otras joslas parādīšanās. Tas tika arī novērots **ZWK-2** vielai dihlormetāna šķīdumā (skat 5.11 a attēlu) pie molārās koncentrācijas ($2.2 \cdot 10^{-2}$ mol/l), kas ir par trīs kārtām vairāk nekā iepriekš mērītajiem un aptuveni atbilst 3 sv% koncentrācijai **PMMA** matricā. Šķīdumā šī josla ir izteiktāka, salīdzinot ar plāno kārtiņu. Tāpat, kā polimērā, samazinot vielas daudzumu šķīdinātājā 3 reizes, otrais maksimums ir grūti saredzams, kurš vēl vairāk samazinās šķīdumā ar 9 reizes mazāku koncentrāciju. Apskatot visus trīs luminiscences spektrus, tika secināts, ka katrs sastāv no divām joslām, tas nozīmē, ka garo viļņu luminiscence ir arī mazas koncentrācijas šķīdumā. Katrai joslai bija noteikts tās pārklātais laukums, kurš raksturo integrālo gaismas intensitāti, ko izstaro šķīdums šajā spektra joslā. Kā redzams 5.11. b attēlā pie mazām koncentrācijām īso viļņu luminiscence ir pārsvarā par garo viļņu luminiscenci. Palielinot koncentrāciju, abu joslu luminiscences intensitāte samazinās, kas ir saistīts ar spēcīgāku starpmolekulāro mijiedarbību. Īso viļņu luminiscences dzēšanās no koncentrācija ir daudz izteiktāka nekā garo viļņu luminiscences dzēšanās. Tādēļ pie mazām vielas koncentrācijām šķīdumā nav iespējams ieraudzīt garo viļņu luminiscenci, jo tā ir notušēta uz daudz intensīvāka īso viļņu luminiscences fona. Bet pie lielām koncentrācijām īso viļņu luminiscence tiek nodzēsta un ir iespējams ieraudzīt garo viļņu luminiscenci. Apskatot šo divu joslu attiecību, var redzēt, ka tā korelē ar



5.11. attēls. a) dažādu molāro koncentrāciju **ZWK-2** vielas fotoluminiscences spektri dihlormetānā (relatīvais viļņa garums ņemts pret luminiscences maksimuma viļņa garumu). b) īso (melns) un garo (sarkans) viļņu luminiscences relatīvās intensitātes atkarība no **ZWK-2** vielas koncentrācijas dihlormetāna šķīdumā c) īso viļņu fotoluminiscences integrālās intensitātes attiecība pret garo viļņu fotoluminiscences integrālo intensitāti (melns) un relatīvais fotoluminiscences kvantu iznākums (zils)

šķīduma fotoluminiscences kvantu iznākumu (skat. 5.11. c attēlu), kas parāda, ka īso viļņu luminiscence sastāda lielāko daļu no fotoluminiscences efektivitātes.

Divas luminiscences joslas varētu izskaidrot ar divām elektronu pārejām molekulā, kur viena no tām ir daudz spēcīgāka par otru. Molekula ierosinās no pamatstāvokļa uz pirmo un otro ierosināto stāvokli. Pomogaev ar līdzautoriem parādīja, ka pēc ierosināšanas šie stāvokļi apmainās vietām [79]. Līdz ar to pāreja no otrā ierosinātā stāvokļa ir ar mazāku enerģiju nekā no pirmā. Mēs uzskatām, ka tritiloksietil grupa spēj labāk ekranēt otro ierosināto stāvokli (skat. 5.12. attēlu). Tādējādi pie lielākas koncentrācijas īso viļņu luminiscence dzēšas labāk par garo viļņu luminiscenci un luminiscences spektrā var novērot izteiktu otru luminiscences joslu.



5.12. attēls. ZWK-2 molekulu absorbcijas un luminiscences procesā iesaistīto enerģētisko līmeņu shēma un katra enerģētiskā līmeņa molekulārās orbitāles attēlojums.

Citi autori līdz šim nav novērojuši otras joslas parādīšanos piraniliden fragmentu saturošās vielās ar divām donorajām grupām. Visticamāk tas ir saistīts ar mazo

fotoluminiscences kvantu iznākumu pat pie mazām vielas koncentrācijām šķīdumā (**d-DCM** vielai dažādos šķīdinātājos pie koncentrācijas 10^{-5} mol/l fotoluminiscences kvantu iznākums nav lielāks par 0.1 [79]) un, palielinot to, fotoluminiscence visticamāk būtu pilnībā dzēsta.

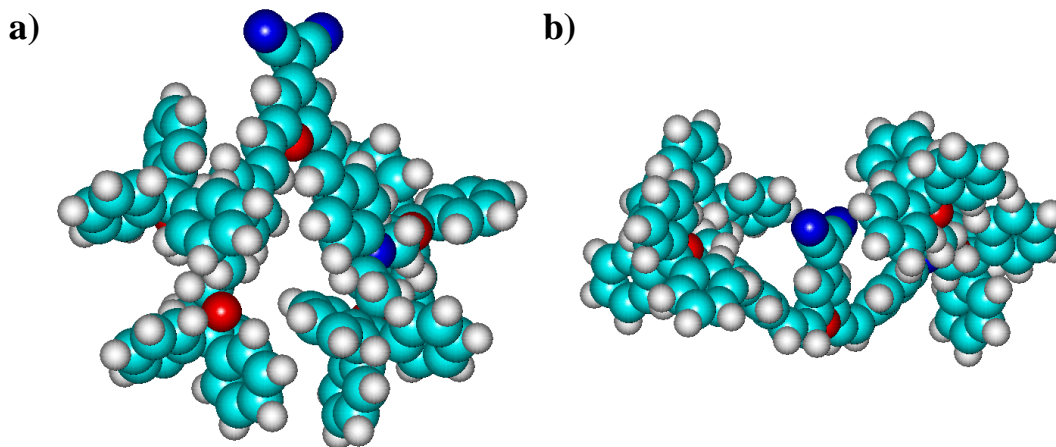
5.1.5 Fotoluminiscences kvantu iznākums

Fotoluminiscences kvantu iznākums visiem savienojumiem šķīdumā un plānā kārtiņās ir apkopots 5-3. tabulā.

5-3. tabula. Fotoluminiscences kvantu iznākums pētāmām vielām šķīdumā un plānās kārtiņās.

	Šķīdums	Plāna kārtiņa
DWK-1	0,32	0,026
DWK-2	0,43	0,009
JWK-1	0,47	0,011
JWK-2	0,32	0,007
ZWK-1	0,54	0,01
ZWK-2	0,4	0,003

Fotoluminiscences kvantu iznākums **DWK**, **JWK** un **ZWK** savienojumiem dihlormetāna šķīdumā ir robežās no 0,3 līdz 0,55, kuras ir līdzīgas **DCM** molekulai hloroformā 0,35 [93]. Visaugstākā vērtība ir **ZWK-1** vielai un tā samazinās, samazinoties elektronu akceptora spēkam. Kvantu iznākums ir mazāks savienojumiem ar divām elektronu donorām grupām, salīdzinot ar savienojumiem ar vienu elektronu donoro grupu. Vienīgais izņēmums ir **DWK** savienojumi, kur mazāka vērtība ir **DWK-1** salīdzinot ar **DWK-2**. Pomogaev ar līdzautoriem [79] novēroja pat piecas reizes



5.13. attēls. **DWK-2** molekulu struktūra. a) neaizsargāta b) aizsargāta elektronu akceptorā grupa

mazāku kvantu iznākumu **d-DCM** salīdzinot ar **DCM**. Vienīgā atšķirība starp šīm molekulām un **DWK** ir pievienotā telpiskā tritiloksietil grupa, kas varētu būt arī apgrieztā kvantu iznākuma iemesls. Malononitril grupa ir telpiski maza, līdz ar to fenilgredzeni, **DWK-2** molekulu gadījumā, var ekranēt elektronu akceptoru grupu (skat. 5.13. attēlu), tādā veidā aizsargājot molekulu no mijiedarbības ar šķīdinātāju un palielinot fotoluminiscences kvantu iznākumu.

Fotoluminiscences kvantu iznākums plānās kārtiņās ir vismaz par kārtu mazāks nekā šķīdumiem. Vislielākā vērtība ir **DWK-1** savienojumam (skat 5-3. tabulu). Samazinājums ir saistīts ar mazāku starpmolekulāro attālumu cietā stāvoklī, līdz ar to palielinātu ierosināto stāvokļu mijiedarbību, kas izsauc lielāku skaitu bezizstarojuma relaksāciju un tādejādi mazāku luminiscences kvantu iznākumu. Lielākā starpība starp šķīduma un plānas kārtiņas luminiscences kvantu iznākumu ir vielām ar divām elektronu donorām grupām. Turklāt ir novērojama korelācijas starp kvantu iznākumu plānās kārtiņās un fotoluminiscences otrā maksimuma intensitāti, kuras apskatītas 5.1.4. nodaļas beigās. Savienojumu plānās kārtiņās ar intensīvāku mazo enerģiju luminiscenci tika iegūts mazāks kvantu iznākums, kas ir saskaņā ar 5.1.4. nodaļā novēroto.

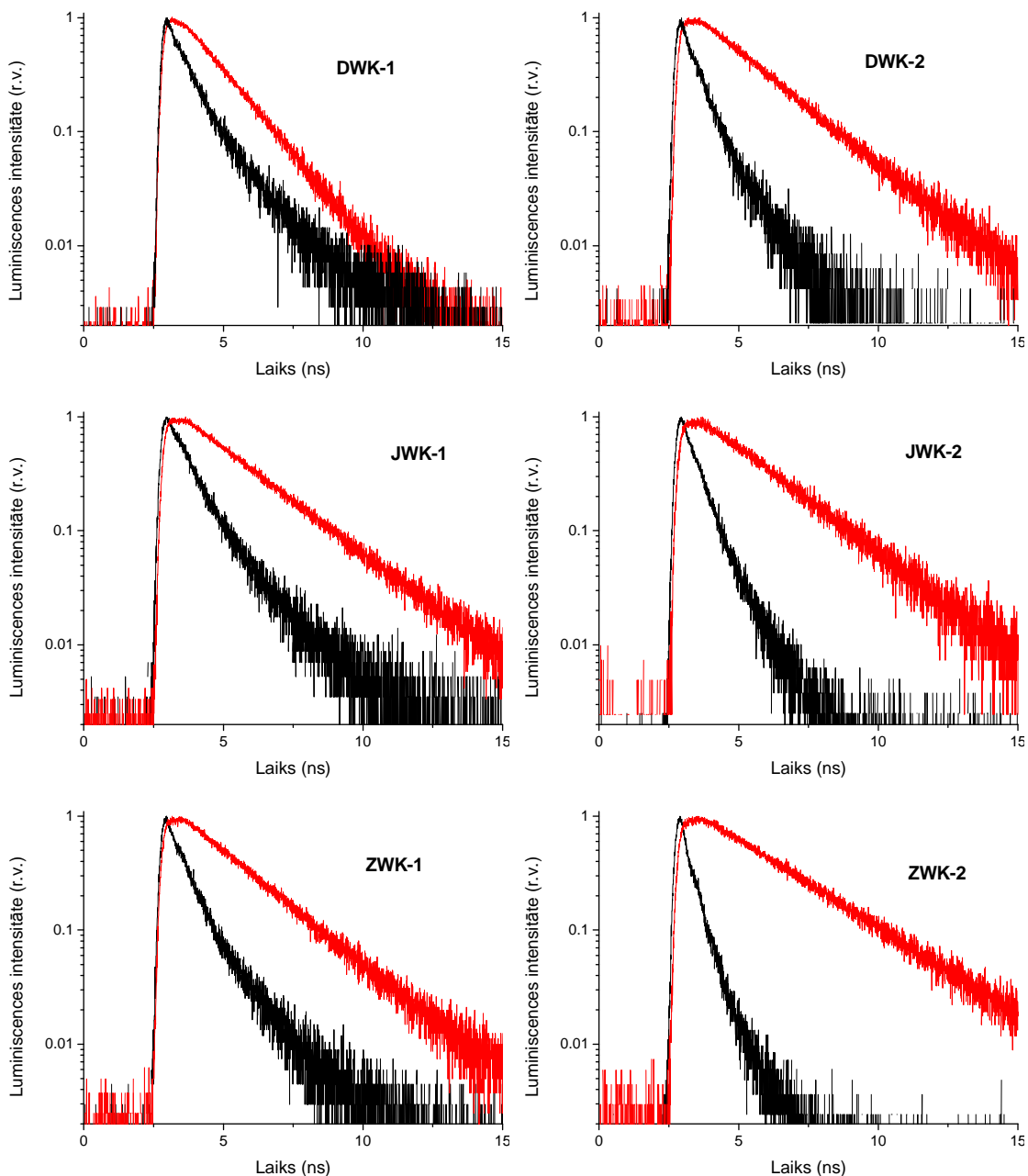
5.1.6 Fotoluminiscences kinētika

Luminiscences dzišanas laiks tika mērīts luminiscences maksimuma viļņa garumā. Paraugiem, kuriem bija divi maksimumi, kinētika tika reģistrēta mazāko viļņa garumu maksimumā. Tas ir saistīts ar iekārtas luminiscences reģistrēšanas ierobežojumu lielo viļņu garuma diapazonā. Vielās luminiscences kinētika šķīdumā un plānās kārtiņās ir parādīta 5.14. attēlā.

Luminiscences dzišanas kinētikas mērījumiem šķīdumā tika pagatavoti dihlormetāna šķīdumi ar vielas koncentrāciju 10^{-5} mol/l, lai dzišanas kinētiku neietekmētu molekulu savstarpējā mijiedarbība. Vieneksponeciāls ar laika konstanti no 1,4 ns līdz 2,8 ns luminiscences intensitātes samazinājums tika reģistrēts visām vielām šķīdumā. Plānās kārtiņās luminiscences dzišana notiek ātrāk nekā šķīdumā, kā arī vairs neizpildījās vienksponecences process. Labāks eksperimenta apraksts bija panākts, ņemot divas eksponentes. Tas nozīmē, ka bez dabīgās luminiscences dzišanas, kas bija novērota šķīdumos, ir vēl papildus dzēšanas mehānisms. Cietvielā starpmolekulārie attālumi ir daudz mazāki, līdz ar to molekulu savstarpējā mijiedarbība ir spēcīgāka. Tas

noved pie pastiprinātas ierosināto stāvokļu bezizstarojuma dzēšanas, kas bija otras eksponentes parādīšanās iemesls.

Vieneksponentes kinētikas gadījumā, zinot fotoluminiscences kvantu iznākumu, ir iespējams noteikt izstarojuma ierosinātā stāvokļa dzīves laiku (skat. 2-8 formulu). Tas tika izdarīts fotoluminiscences kinētikai, kura tika izmērīta šķīdumiem. Visu vielu noteiktie dzīves laiki un pārejas ātrumi šķīdumā un plānās kārtiņās ir parādīti 5-4. tabulā.



5.14. attēls. Luminescences kinētika pie viļņa garuma, kas atbilst katras vielas parauga luminescences spektra maksimumam. Šķīdums – sarkana krāsa, plāna kārtiņa – melna krāsa.

5-4. tabula. Ierosināto stāvokļu dzīves laiks un pārejas ātrums vielām šķīdumā un plānās kārtiņās. τ_s , κ_s – dzīves laiks un pārejas ātrums šķīdumā, τ_r , τ_{nr} , κ_r , κ_{nr} – izstarojuma un bezizstarojuma ierosināto stāvokļu dzīves laiks un pārejas ātrums šķīdumā, τ_{k1} , τ_{k2} , κ_{k1} , κ_{k2} – ierosināto stāvokļu dzīves laiks un pārejas ātrums plānās kārtiņās

	Šķīdums						Plāna kārtiņa			
	Dzīves laiks (ns)			Pārejas ātrums (ns ⁻¹)			Dzīves laiks (ns)		Pārejas ātrums (ns ⁻¹)	
	τ_s	τ_{nr}	τ_r	κ_s	κ_{nr}	κ_r	τ_{k1}	τ_{k2}	κ_{k1}	κ_{k2}
DWK-1	1,4	2,1	4,4	0,71	0,48	0,23	1,4	0,3	0,73	2,96
DWK-2	2,1	3,1	4,9	0,47	0,27	0,2	1,1	0,3	0,94	3,31
JWK-1	2,3	4,3	4,8	0,44	0,23	0,21	1,5	0,5	0,69	2,16
JWK-2	2,3	3,4	7,2	0,43	0,29	0,14	0,9	0,3	1,12	3,17
ZWK-1	2,1	4,6	3,9	0,47	0,22	0,26	1,3	0,4	0,78	2,83
ZWK-2	2,8	4,6	7,0	0,36	0,26	0,14	0,8	0,2	1,33	5,06

Bezizstarojumu ierosinātā stāvokļa dzīves laiks šķīdumā ir vismazākais **DWK-1** vielai, kas ir vairāk nekā pusotru reizi mazāks salīdzinot ar pārējām molekulām. Šī lielā atšķirība izskaidro zemāko fotoluminiscences kvantu iznākumu. Pārējo savienojumu bezizstarojumu dzīves laiks ir līdzīgs robežās no 3,4 ns līdz 4,6 ns. Lielāka atšķirība ir novērojama izstarojuma ierosinātā stāvokļa dzīves laikos, kur **JWK-2** un **ZWK-2** molekulām tas ir ap divām reizēm lielāks, salīdzinot attiecīgi ar **JWK-1** un **ZWK-1**. Viens no skaidrojumiem varētu būt saistīts ar simetriskas molekulas formu, kurai izstarojuma dzīves laiks varētu būt lielāks, nekā nesimetriskai molekulai. Tā pierādīšanai būtu nepieciešams veikt kvantu ķīmiskos aprēķinus un noteikt molekulārās orbitāles relaksētam ierosinātam stāvoklim. Šāda veida aprēķini uz pašreizējo brīdi ir pārāk komplicēti un varētu nedot pietiekoši korektus rezultātus.

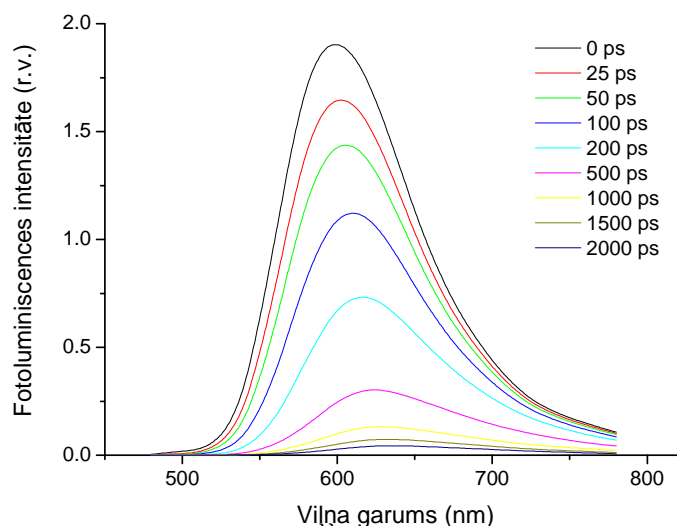
Plānajās kārtiņās nebija iespējams aprēķināt izstarojuma un bezizstarojuma dzīves laikus vairākeksponenšu procesu dēļ. Ātrās luminiscences dzišanas laika konstante ir daži simti pikosekunžu un lēnās – ap vienu nanosekundi. Laika konstanšu atšķirība starp vielām vairs nav tikt izteikta, kā tas bija šķīdumu gadījumā, kaut gan pretēji novērotam šķīdumos, mazāka laika konstante ir molekulām ar divām elektronu donorajām grupām. Visticamāk tas ir saistīts ar to, ka lielākā daļa ir bezizstarojuma pārejas (to var secināt no šo vielu maziem fotoluminiscences kvantu iznākumiem), kuras ir ātrākas par izstarojuma pārejām.

Analizējot ierosināto stāvokļu pārejas ātrumu, kas ir apgriezti proporcionālas dzīves laikiem, var spriest par vielu iespējamiem pielietojumiem. Elektroluminiscences efektivitātei šie parametri nav tik būtiski, jo tur galvenais ir fotoluminiscences kvantu efektivitāte (skat. 2.5. nodaļu). Pārejas ātrums daudz nozīmīgāks ir stimulētās emisijas procesos, tas ir, veidojot aktīvo vidi krāsvielu lāzeros. Izstarojuma pārejas ātrums ir tiešā veidā saistīts ar stimulētās emisijas šķērsriezumu [94]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{F(\lambda)\lambda^4}{8\pi n^2 c} \kappa_r, \quad 5-1$$

kur $F(\lambda)$ – normalizēts luminiscences spektrs, λ – viļņa garums, n – laušanas koeficients, c – gaismas ātrums, κ_r – izstarojuma ierosināto stāvokļu pārejas ātrums. Plānām kārtiņām mēs nezinām κ_r vērtību, bet, veicot vielu salīdzinājumu, šķīdumā, varētu secināt, ka četras vielas varētu būt perspektīvas. Vielām **JWK-2** un **ZWK-2** ir vismazākais pārejas ātrums, tādēļ tās varētu būt vismazāk perspektīvas gaismas pastiprināšanai. Plānām kārtiņām šo analīzi ir grūti pielietot, jo nav iespējams noteikt izstarojuma pārejas ātrumu.

Apskatot plāno kārtiņu fotoluminiscences spektru dažādos laikos pēc ierosināšanas, tika konstatēts, ka šiem savienojumiem fotoluminiscences josla pārbīdās uz sarkano spektra pusi, palielinoties laikam pēc ierosināšanas (skat. 5.15. attēlu). To parasti sauc par spektrālo difūziju un tā ir saistīta ar ierosināto stāvokļu relaksēšanu uz „stabilu” ierosināto stāvokli un eksitonu enerģijas zaudēšanu, tiem kustoties pa kārtiņu.



5.15. attēls. Vielas **DWK-1** plānās kārtiņas fotoluminiscences spektrs dažādos laikos pēc ierosināšanas

5.1.7 Secinājumi

- Tritiloksietil grupa maz ietekmē elektronu optiskās pārejas molekulā.
- Spēcīgākas elektronu akceptorās un/vai donorās grupas pievienošana piraniliden fragmentam pārbīda tā absorbcijas un luminiscences joslas uz garāku viļņu pusi.
- Fotoluminiscences kvantu iznākums plānās kārtiņās ir par kārtu mazāks nekā šķīdumos, kas ir izskaidrojams ar mazāku starpmolekulāro attālumu, līdz ar to lielāku ierosināto stāvokļu mijiedarbību.
- Molekulai ar divām donorām grupām ir divas gaismu izstarojošas elektronu pārejas, kur mazāk varbūtīgākā ir vairāk aizsargāta ar telpiskām tritiloksietil grupām.
- Izstarojuma ierosināto stāvokļu ilgais dzīves laiks ir priekšnosacījums inversai apdzīvotībai vidē un tādejādi realizēt gaismas pastiprināšanu. Luminiscences dzišanas kinētika parāda **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** un **ZWK-1** vielu iespējamo pielietojumu kā lāzera aktīvās vides materiālu.

5.2 Pastiprinātās spontānās emisijas īpašības

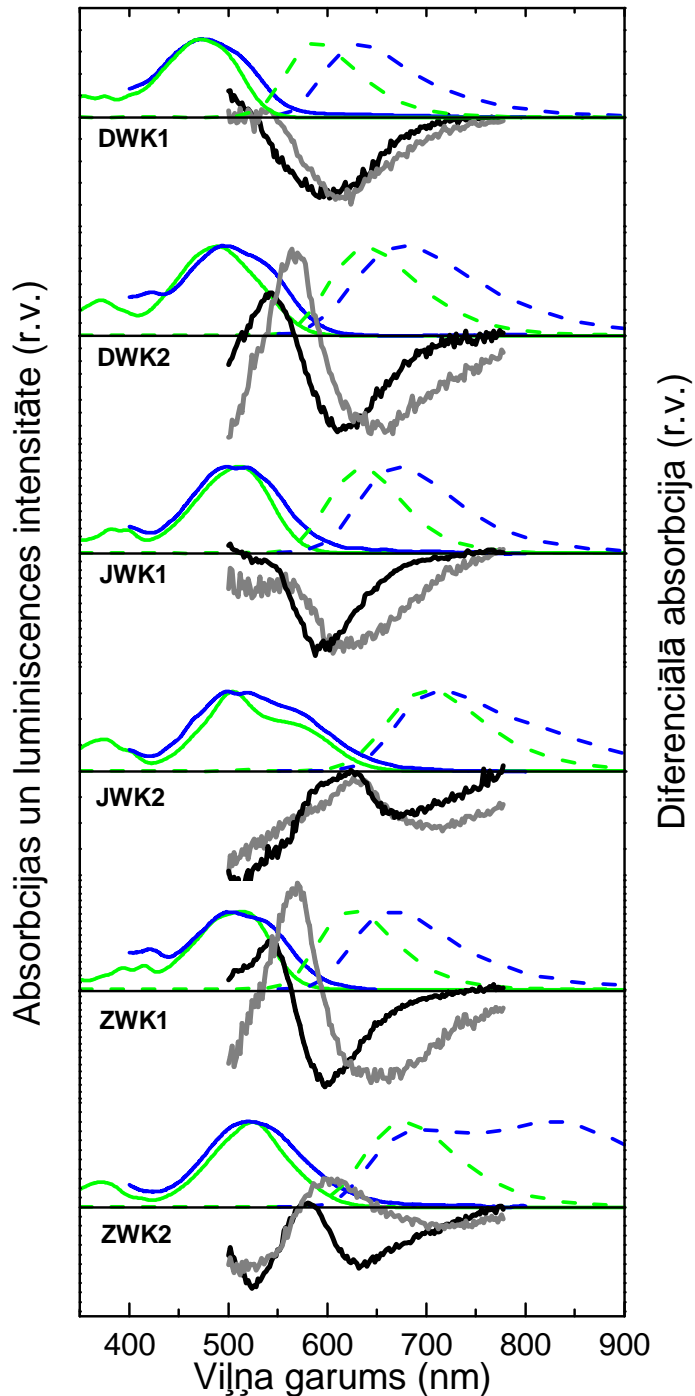
5.2.1 Ierosināto stāvokļu absorbcija

No plāno kārtiņu fotoluminiscences kinētikas bija grūti spriest par vielas gaismas pastiprināšanas īpašībām, tādēļ tika veikti ierosināto stāvokļu absorbcijas mērījumi. Diferenciālās absorbcijas spektri, kuri parādīti 5.16. attēlā, tika uzņemti šķīdumiem un plānām kārtiņām 5 ps pēc vielas ierosināšanas. Diferenciālās absorbcijas spektrs ietver trīs fizikālās parādības: absorbcijas balēšanu, stimulēto emisiju un ierosināto stāvokļu absorbciju. Ņemot vērā visas trīs komponentes, diferenciālo absorbciju spektru var izteikt:

$$\Delta A(\lambda) = n^* [(-\sigma(\lambda) - \sigma_{em}(\lambda) + \sigma^*(\lambda))], \quad 5-2$$

kur n^* ir ierosināto stāvokļu skaits, σ , σ_{em} un σ^* ir pamatstāvokļa absorbcijas, stimulētās emisijas un ierosinātā stāvokļa absorbcijas šķērsriezums. Kā formulā ir redzams, tad pamatstāvokļa absorbcija un stimulētā emisija samazina diferenciālo absorbciju, un tikai ierosināto stāvokļu absorbcija to var palielināt.

Diferenciālā absorbcijas spektra maksimums gan šķīdumā, gan plānās kārtiņās ir spektrālā diapazonā, kur pārklājas absorbcijas un luminiscences spektrs. Viens minimums gandrīz visiem savienojumiem atrodas absorbcijas spektra rajonā, un otrs visiem savienojumiem atrodas luminiscences spektrālā rajonā (skat. 5.16. attēlu). Pirmais minimums, ko var dēvēt par absorbcijas balēšanas joslu, ir saistīts ar pamatstāvokļu iztukšošanu, kas samazina vielas absorbciju. Diferenciālās absorbcijas joslas maksimumā notiek konkurējoši procesi, kur diferenciālo absorbciju samazina molekulu ierosināšana, bet tai pašā laikā palielina ierosināto molekulu absorbcija. Nav novērojama korelācija starp šī maksimuma intensitātes vērtību un molekulas struktūru. Vielu **DWK-2**, **ZWK-1** un **ZWK-2** ierosināto stāvokļu absorbcija ir pārsvarā un diferenciālā absorbcija kļūst par pozitīvu. Palielinoties viļņa garumam, diferenciālās absorbcijas vērtībai vajadzētu pieaugt, jo dominējošāka kļūst ierosināto stāvokļu absorbcija. Pētītajās vielās var novērot pretēju efektu; parādās otrs minimums. Vienīgais šī minimuma rašanās iemesls varētu būt stimulētā emisija, kura pirmkārt samazina ierosināto stāvokļu skaitu un otrkārt palielina šajā spektrālā rajonā emitēto fotonu skaitu. Tādēļ tālāk es to saukšu par stimulētās emisijas joslu.



5.16. attēls. Diferenciālās absorbcijas spektrs pētāmām vielām šķīdumā (melns) un plānām kārtiņām (pelēks). Labākai analīzei salīdzinājumam pielikts absorbcijas (nepārtraukta līnija) un fotoluminiscences (pārtraukta līnija) pētāmo vielu šķīdumam (zaļa krāsa) un plānai kārtiņai (zila krāsa)

Stimulētās emisijas spektram vajadzētu būt nobīdītam uz sarkano spektra pusi, salīdzinot ar fotoluminiscences spektru. Tas izriet no stimulētās emisijas šķērsriezuma un fotoluminiscences spektra sakarības $\sigma_{em}(\lambda) \sim F(\lambda)\lambda^4$. Pilnā formula ir 4-1. Šī sakarība izpildās tikai **DWK-1** vielai šķīdumā. Visiem pārējiem savienojumiem

šķīdumā un plānās kārtiņās stimulētās emisijas josla ir nobīdīta uz zilo spektra pusi, salīdzinot ar fotoluminiscences spektru. Viens no iemesliem varētu būt ierosināto stāvokļu absorbcija, kas samazina stimulētās emisijas īpatsvaru garāko viļņu pusē. Tādā gadījumā diferenciālajai absorbcijai sarkanajā spektra rajonā vajadzētu būt lielāka par nulli, bet tā visos gadījumos tiecas uz nulli, to daudz nepārsniedzot. Tas nozīmē, ka ierosināto stāvokļu absorbcija ir pārāk vāja, lai varētu ietekmēt spektrālo sadalījumu. Tādēļ stimulētās emisijas zilajai nobīdei vajadzētu būt saistītai ar vielas luminiscences īpašībām, nevis ierosināto stāvokļu absorbciju. Fotoluminiscences joslas nobīde uz sarkano spektra pusi laikā, ko sauc par ierosināto stāvokļu spektrālo difūziju, varētu dot nepieciešamo skaidrojumu. Laikā integrētais luminiscences spektrs varētu būt nobīdīts uz sarkano pusi, salīdzinot ar spektru, kas izmērīts 5 ps pēc ierosināšanas. Tāpat ir ar stimulētās emisijas joslu diferenciālā absorbcijas spektrā, kurš laikā integrēts arī varētu būt nobīdīts uz sarkano spektra pusi attiecībā pret spektru, kas iegūts 5 ps pēc ierosināšanas.

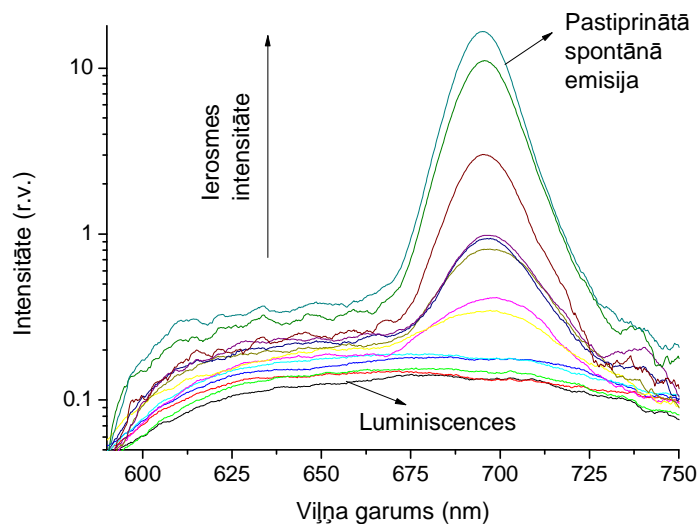
Papildus jāpiemin, ka spektrālajā rajonā, kas ir ārpus pamatstāvokļa absorbcijas rajona un kur parādās negatīva diferenciālā absorbcija, var tikt panākts gaismas pastiprinājums. Turklāt pastiprinājuma efektivitāte ir proporcionāla negatīvās diferenciālās absorbcijas intensitātei.

Vielu **JWK-2** un **ZWK-2** plānās kārtiņās stimulētās emisijas josla ir visvājākā (skat. 5.16. attēlu). Tas sakrīt ar iepriekš novēroto mazo fotoluminiscences pārejas ātrumu (skat. 5.1.6. nodaļu). Līdz ar to var secināt, ka šie divi savienojumi varētu būt mazāk piemēroti kā aktīvā viela lāzera veidošanai.

5.2.2 Neatšķaidītu pētāmo vielu amorfo plāno kārtiņu pastiprinātā spontānā emisija

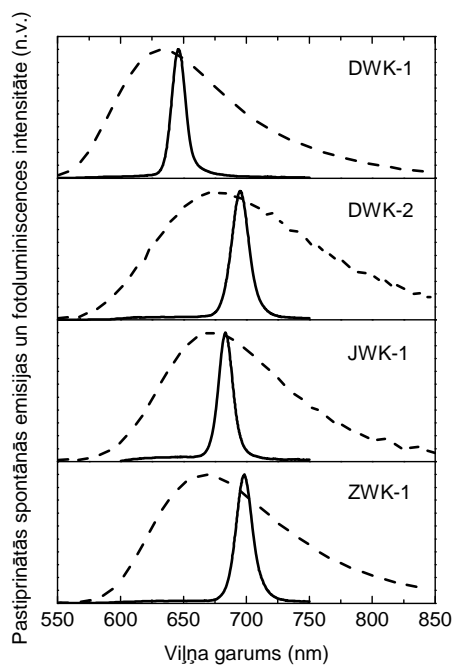
Lai pārbaudītu pētāmo vielu pielietojumu aktīvajai lāzera videi, tika izveidotas plānas kārtiņas uz kvarca stikla pastiprinātās spontānās emisijas pētījumiem (skat. 4.1.3. nodaļu). No visiem savienojumiem pastiprināto spontāno emisiju izdevās novērot **DWK-1**, **DWK-2**, **ZWK-1** un **JWK-1**. Savienojumiem **JWK-2** un **ZWK-2** to neizdevās novērot pat pie ierosmes intensitātes, kas par kārtu pārsniedza pārējām vielām izmantotās intensitātes. Tas apstiprina iepriekšējo nodaļā izdarīto secinājumu par šo divu vielu nepiemērotību gaismas pastiprināšanai.

Paraugu apgaismojot ar mazas intensitātes lāzera gaismu, vispirms tika novērota fotoluminiscence. Palielinot intensitāti, uz luminiscences joslas parādās ass pīķis, kas ir pastiprinātās spontānās emisijas rezultāts. Šī pīķa maksimuma intensitāte strauji pieaug, palielinot lāzera stara intensitāti (skat. 5.17. attēlu).



5.17. attēls. Vielas **DWK-1** plānas kārtiņas emisija palielinot lāzera gaismas intensitāti. Pīķis uz luminiscences joslas ir pastiprinātās spontānās emisijas rezultāts

Pastiprinātās spontānās emisijas pīķa maksimumam ir sarkanā nobīde, salīdzinot ar fotoluminiscences maksimumu, kas parādīta 5.18. attēlā. Nobīde ir 14, 18, 10 un



5.18. attēls. Pētīto vielu plāno kārtiņu pastiprinātās spontānās emisijas un fotoluminiscences spektri

31 nm attiecīgi **DWK-1, DWK-2, JWK-1** un **ZWK-1** vielām.

Tas atbilst stimulētās emisijas un fotoluminiscences joslas sakarībai, kura parādīta 4-1. formulā, kā arī apstiprina iepriekš izvirzīto hipotēzi, ka ierosināto stāvokļu absorbcijas eksperimentā iegūtā zilā nobīde ir saistīta ar spektrālo difūziju, kas ir vēl nepietiekama 5 ps pēc ierosmes. Tā kļūst nozīmīga 150 ps garā Nd:YAG lāzera ģenerētā ierosmes impulsa laikā novērojot pastiprināto spontāno emisiju.

Vēl viens iemesls sarkanai nobīdei ir atrodams vielas absorbcijas īpašībās. Pastiprinātā spontānā emisija parādās spektrālā rajonā, kur pastiprinājuma koeficients ir vislielākais. Koeficienta izteiksme:

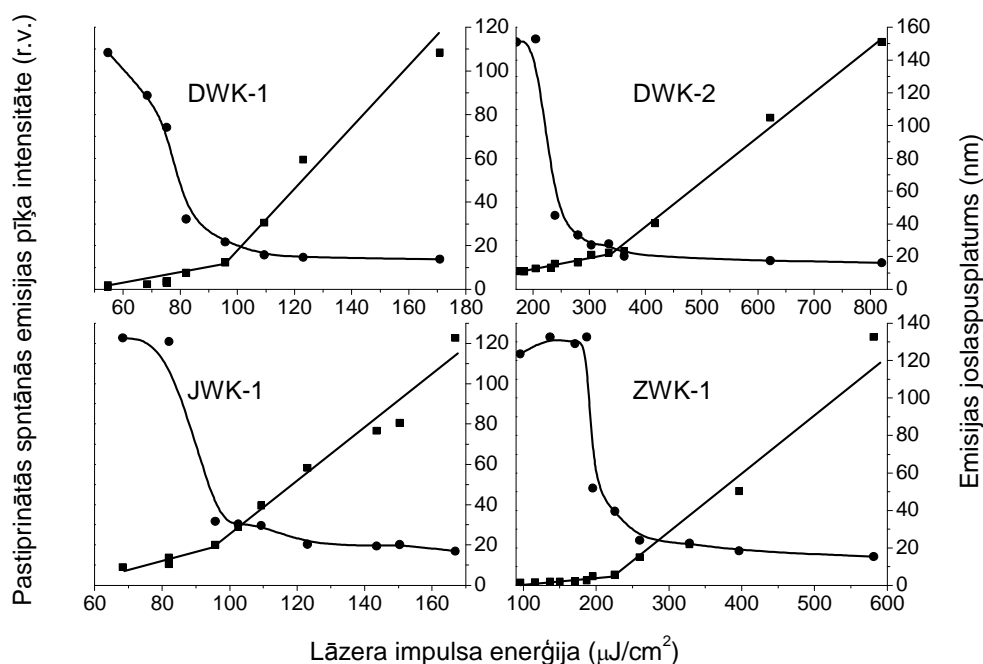
$$P_{vid}(\lambda) = ((\sigma_{em}(\lambda) - \sigma^*(\lambda))n^* - \sigma(\lambda)(N - n^*))l \quad 5-3$$

kur n^* – molekulu skaits ierosinātā stāvoklī, $\sigma_{em}(\lambda)$ – stimulētās emisijas šķērsgriezums, $\sigma^*(\lambda)$ – ierosinātā stāvokļa absorbcijas šķērsgriezums, N – kopējais molekulu skaits, $\sigma(\lambda)$ – pamata stāvokļa absorbcijas šķērsgriezums, l – aktīvās vides garums. Aktīvās vides garums ietekmē sistēmas pastiprinājumu un ir atkarīgs no izvēlētas sistēmas, bet nav atkarīgs no izvēlētas vielas, tādēļ vielas pastiprinājuma koeficientu var izteikt ar sakarību:

$$p_{viel}(\lambda) = ((\sigma_{em}(\lambda) - \sigma^*(\lambda))n^* - \sigma(\lambda)(N - n^*)), \quad 5-4$$

Pastiprinājuma koeficients ir proporcionāls diferenciālās absorbcijas vērtībām spektrālā rajonā, kurā nav novērojama pamatstāvokļu absorbcija (4-4. formulas pirmais saskaitāmais). Tomēr pat maza pamatstāvokļu absorbcija var pietiekoši spēcīgi ietekmēt pastiprinājuma koeficientu, jo lielākā daļa molekulu pāriet pamatstāvoklī neizstarojot gaismu. Šīs molekulas var piedalīties gaismas, tai skaitā arī vielas emitētās gaismas, absorbcijā. Tādēļ pat absorbcijas joslas astes daļā, kur absorbcija ir ļoti maza, 4-4. formulas otrais saskaitāmais dod lielu ietekmi, līdz ar to samazinot pastiprinājuma koeficientu vai pat padarot to par negatīvu. Tātad absorbcijas joslas aste garo viļņu pusē ir vēl viens iemesls pastiprinātās spontānās emisijas spektra sarkanai nobīdei pret fotoluminiscences spektru.

Ierosinošās gaismas impulsa enerģijas sliekšņa vērtību, pie kura rodas pastiprinātā spontānā emisija, nosaka no emisijas maksimuma intensitātes un/vai emisijas joslas pusplatuma izmaiņām atkarības no ierosinošās gaismas impulsa enerģijas. Parādoties pastiprinātai spontānai emisijai, maksimuma intensitāte pieaug straujāk nekā pirms pastiprinātās spontānās emisijas. Otra pazīme pastiprinātai spontānai emisijai ir luminiscences joslas pusplatuma strauja samazināšanās (skat. 5.19. attēlu).



5.19. attēls. Plāno kārtiņu emisijas maksimuma un emisijas joslas pusplatuma atkarība no ierosinošā lāzera stara impulsa enerģijas

Savienojumiem **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** un **ZWK-1** plānās kārtiņās fotoluminiscences joslas pusplatums ir attiecīgi 109, 148, 116 un 122 nm. Pastiprinātās spontānās emisijas gadījumā tās kļūst attiecīgi 13, 16, 13 un 15 nm. Impulsa enerģijas sliekšņa vērtības **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** un **ZWK-1** savienojumu plānās kārtiņās ir attiecīgi 90 ± 10 , 330 ± 20 , 95 ± 10 , 225 ± 20 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Tās tika noteiktas no grafikiem 5.19. attēlā. Šīs vērtības ir lielākas par labākiem sasniegtajiem rezultātiem, kas ir daži mikrodzouli uz kvadrācentimetru [95, 96]. Tomēr tiešu salīdzinājumu ir grūti veikt, jo papildus vielas īpašībām, sliekšņa vērtība ir atkarīga no ierosmes ģeometrijas, kārtiņas biezuma un ierosinošā lāzera gaismas impulsa garuma. Tādēļ papildus būtu jāveic, piemēram, ģeometrijas optimizācija, lai varētu iegūt efektīvāku vienmodas viļņvadu. Neskatoties uz to ka šāda optimizācija netika veikta, nozīmīgs ir fakts, ka izdevās novērot pastiprināto spontāno emisiju neatšķaidītās amorfās plānās kārtiņās, kurās piraniliden fragmentu saturošām vielām līdz šim tas nekad nav ticis novērots.

Lai novērtētu vielas pielietojamību lāzera aktīvai videi, ir nepieciešams apskatīt vēl vienu svarīgu vielas raksturojošu parametru - vielas degradāciju apgaismošanas laikā. Mērījumu laikā parauga degradācija (emitētās gaismas intensitāte samazinās laikā) tika novērota tikai pie lielām gaismas intensitātēm, tomēr pie intensitātes, kas 1,5 līdz 2 reizes pārsniedza sliekšņa vērtību, degradācija bija neievērojama.

5.2.3 Pastiprinātās spontānās emisijas īpašības un to saistība ar optiskām īpašībām DWK-1 un DWK-2 savienojumiem polimēra matricā

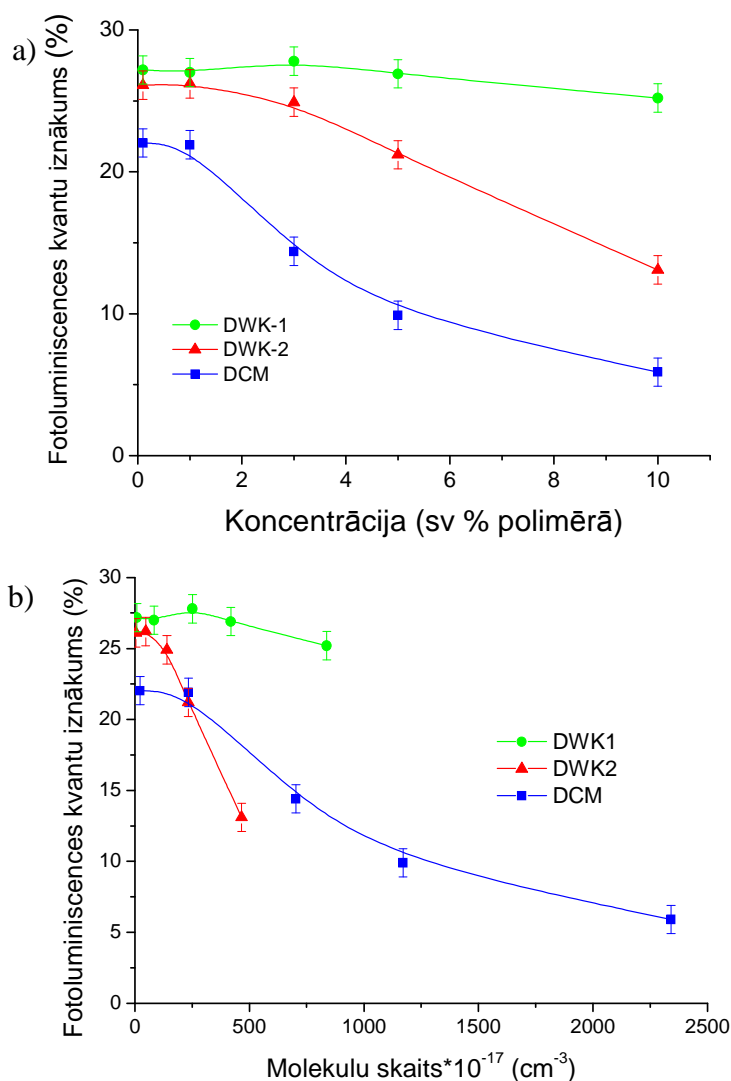
5.2.3.1 Pastiprinātā spontānā emisija viesu - saimnieka sistēmā

Iepriekš aprakstīta pastiprinātā spontānā emisija plānās kārtiņās, kuras sastāvēja tikai no aktīvām molekulām (skat. 5.2.2. nodaļu). Taču apskatot literatūru labākie rezultāti ir sasniegti veidojot viesu - saimnieka sistēmu, kur aktīvās molekulas tiek iejauktas matricā, tādā veidā samazinot aktīvo molekulu savstarpējo mijiedarbību un uzlabojot pastiprinātās spontānās emisijas īpašības [95, 97–100]. Šajos gadījumos mazākās sliekšņa vērtības sasniegtas sistēmās, kurās aktīvā viela ir vidēji 2 sv% no kopējās sistēmas masas.

Vielas **DWK-1** un **DWK-2** tika iejauktas polimetilmetakrilāta (**PMMA**) matricā ar koncentrāciju 0,1; 1; 3; 5; 10 sv%. Lielākā koncentrācija vismaz 5 reizes pārsniedz līdz šim literatūrā parādītās optimālās koncentrācijas. Salīdzināšanai tika izveidotas sistēmas, kur šajā pašā polimērā tika iejauktas **DCM** molekulas tādās pašās koncentrācijās.

Fotoluminiscences kvantu iznākumi izveidotām sistēmām ir parādīti 5.20. a attēlā. Pie mazām koncentrācijām (<1 sv%) kvantu iznākumam vajadzētu būt līdzīgam kā šķīdumā, ko arī novēro, tikai par dažiem procentiem mazāku. Šo procentu atšķirība visticamāk ir saistīta ar dažādu molekulas apkārtni, tas ir, dažādu dielektrisko caurlaidību. Palielinoties **DWK-1** vielas koncentrācijai, sistēmas fotoluminiscences kvantu iznākuma izmaiņas bija minimālas. Vielai ar divām donorām grupām (**DWK-2**) kvantu iznākums, palielinoties koncentrācijai, samazinājās. Pie koncentrācijas 10 sv% tas bija gandrīz divas reizes mazāks, salīdzinot ar tās pašas koncentrācijas **DWK-1** savienojuma sistēmu. **DWK-2:PMMA** sistēmas kvantu iznākuma samazinājums varētu būt saistīts ar iepriekš novēroto otrās luminiscences joslas atklāšanos pie lielākām hromoforu koncentrācijām polimērā (skat. 5.1.4. nodaļu). Populārai lāzera krāsvielai **DCM** fotoluminiscences kvantu iznākums samazinās vēl straujāk, palielinoties koncentrācijai. Salīdzinot 0,1 un 10 sv% paraugus, samazinājums ir četras reizes. Svara procentu salīdzinājums ne vienmēr ir objektīvs, jo dažādu molāro masu vielām molekulu koncentrācija tilpuma vienībā būs dažāda. It sevišķi tas ir, salīdzinot **DWK-1**, **DWK-2** un **DCM** molekulas. Tritiloksietil grupas daudzkārt palielina vielas molekulasmasu, līdz ar to samazinot molekulu skaitu tilpuma vienībā. Tādēļ svara

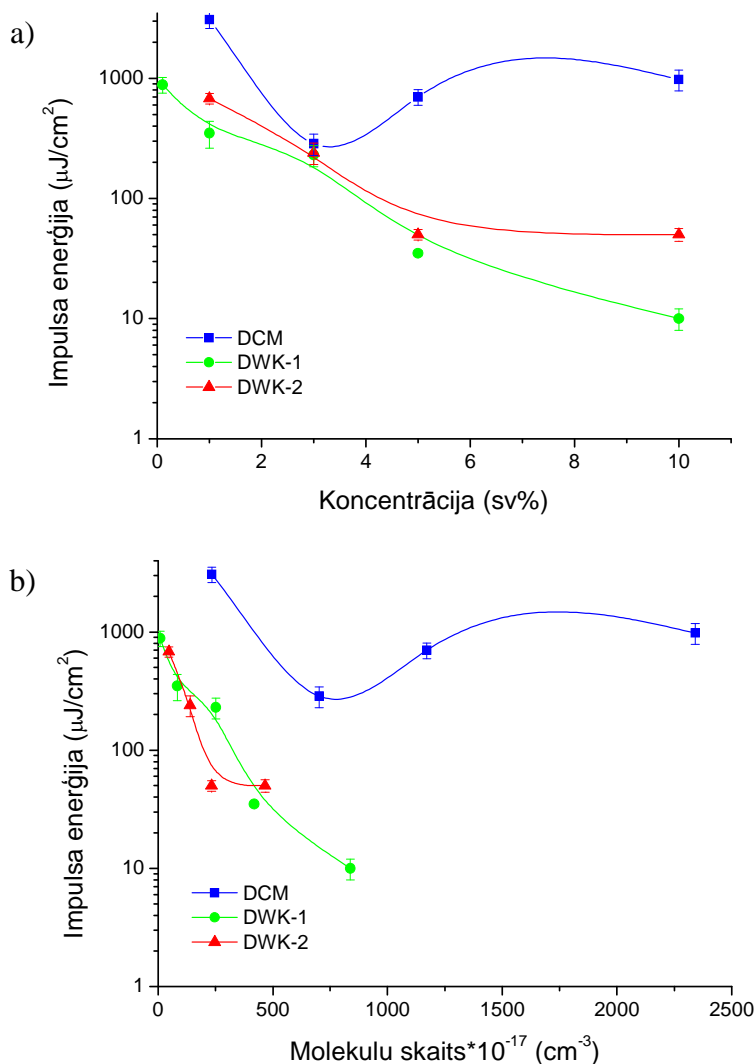
procentu vietā tiks lietots arī molekulu skaits tilpuma vienībā, kurš tika aprēķināts uzskatot, ka kārtiņas blīvums ir **PMMA** blīvums – 1.18 g/cm^3 . Kā redzams 5.20. b attēlā **DWK-1:PMMA** fotoluminiscences kvantu iznākums pie liela molekula skaita tilpuma vienībā ($>7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) ir divas reizes lielāks nekā sistēmai **DCM:PMMA**. Tas visticamāk ir saistīts ar tritiloksietil grupām, kuras samazina mijiedarbību starp aktīvām molekulām un novērš straujo fotoluminiscences kvantu iznākuma samazināšanos.



5.20. attēls. Fotoluminiscences kvantu iznākums atkarībā no **DWK-1**, **DWK-2** un **DCM** a) molekulu koncentrācijas **PMMA** polimērā un b) molekulu skaitu tilpuma vienībā.

Augstāks fotoluminiscences kvantu iznākums un lielāka hromoforu koncentrācija matricā varētu uzlabot pastiprinātās spontānās emisijas īpašības, tādēļ, ka gan relatīvi, gan absolūti palielinās to molekulu skaits, kuras var piedalīties pastiprinātās spontānās emisijas veidošanā. Lai varētu noskaidrot **DWK-1**, **DWK-2** un **DCM** molekulu koncentrācijas polimēra matricā ietekmi uz pastiprinātās spontānās emisijas īpašībām,

katram paraugam tika noteikta impulsa enerģijas sliekšņa vērtība, pie kuras radās pastiprinātā spontānā emisija. Iegūtie rezultāti parādīti 5.21. a un b attēlos.



5.21. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas impulsa enerģijas sliekšņa vērtība atkarībā no aktīvo molekulu a) koncentrācijas **PMMA** matricā un b) molekulu skaitu tilpuma vienībā.

Līnijas ir vieglākai informācijas uztverei

Pastiprināto spontāno emisiju nevarēju novērot polimēra sistēmās ar 0,1 sv% **DWK-2** un **DCM** molekulu. Kā redzams 5.21. attēlā sākotnēji visiem savienojumiem sliekšņa vērtība samazinās, palielinoties molekulu koncentrācijai. **DCM** vielas gadījumā sliekšņa vērtība sāk pieaugt jau pie koncentrācijas 3 sv% ($2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Citi autori savos darbos arī novēroja sliekšņu vērtību pieaugumu pie šīs koncentrācijas, izvēloties citu matricu, kur enerģija tiek pārnesta no matricas uz aktīvām molekulām [85]. Literatūrā tika atrasts, ka mazāka sliekšņa vērtība piraniliden fragmenta saturošās molekulās ir sasniegta **DCM2** (nevajadzētu sajaukt ar **d-DCM** vielu) savienojumam pie lielākas koncentrācijas (5 sv%), salīdzinot ar **DCM** vielu. Vislabākie mūsu rezultāti ir

DWK-1 vielai, kur mazākā sliekšņa vērtība ir $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ pie 10 sv%, bet to visticamāk varētu vēl vairāk samazināt, palielinot koncentrāciju.

Turklāt, ja salīdzina visu vielu mazākās sliekšņa vērtības, tad **DWK-1** vielai tā ir ap piecām reizēm mazāka nekā **DWK-2** gadījumā un vairāk par kārtu labāka nekā **DCM** vielai. Tas nozīmē, ka **DWK-1** viela ir perspektīva lāzera aktīvās vides izveidošanai un nodrošinot enerģijas pārnese no matricas uz aktīvo molekulu, piemēram, **DWK-1:Alq₃** sistēmā, varētu vēl samazināt sliekšņa vērtību. Šādā veidā varētu tikt iegūta sistēma, kuras pastiprinātās spontānās emisijas sliekšņa vērtība iespējams būtu mazāka nekā līdz šim sasniegtā $3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ **DCM:Alq₃** sistēmā [85].

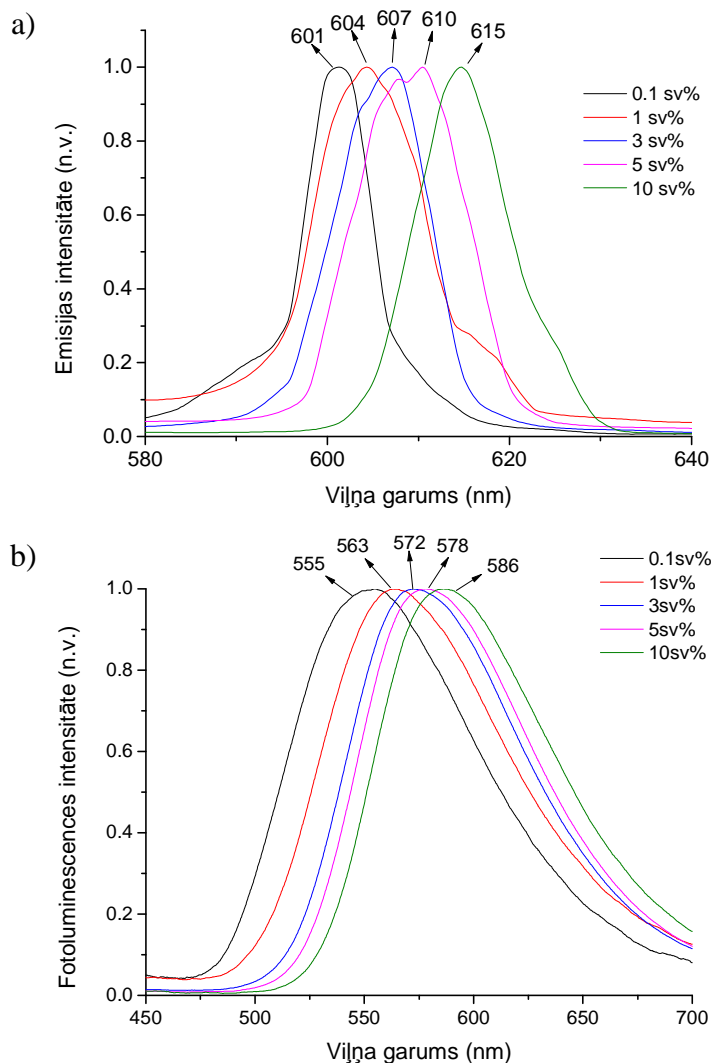
5.2.3.2 Emisijas spektra izmaiņas pie dažādām **DWK-1** un **DWK-2** koncentrācijām polimēra matricā.

Pētot pastiprināto spontāno emisiju, tika konstatēts, ka, palielinot aktīvo vielu koncentrāciju polimēra matricā, emisijas maksimuma viļņa garums pārbīdās uz spektra sarkano pusi. Līdzīga nobīde novērojama arī fotoluminiscences spektrā (skat. 5.22. attēlu).

Šo nobīdi var novērot visām vielām, kuras bija iejauktas polimēra matricā (skat. 5.23. a,b,c attēlu). Līdzīga fotoluminiscences maksimuma nobīde ir novērota **DCM** molekulām, kuras izšķīdinātas dažādu dielektrisko caurlaidību šķīdinātājos (skat. 5.23. d attēlu) [25, 79]. Tas nozīmē, ka **DCM** molekulai šķīdumā piemīt pozitīvā solvatohromija. Parasti solvatohromiju apskata šķīdumiem, nevis cietvielām. Tai pašā laikā sistēmu – polimēru ar iejauktām aktīvām vielām – var uzskatīt par cieto šķīdumu un ir iespējams solvatohromijas efektu pārcelt uz viesu - saimnieka sistēmu. Turklāt, veidojot šādu divu komponentu sistēmu, to kopējā dielektriskā caurlaidība mainās atkarībā no komponentu attiecības. Cietvielā dipolu momentu pārorientācija molekulas ierosinātā stāvokļa dzīves laikā ir maz iespējama, tādēļ būtiskāku ieguldījumu dod dielektriskās caurlaidības daļa, kas rodas no elektronu polarizējamības, jeb, citiem vārdiem sakot, dielektriskā caurlaidība pie gaismas frekvencēm. Kvantu ķīmijas aprēķini rāda, ka šī nerezonanses dielektriskā caurlaidība **DWK-1** molekulai ir 2,76, **DWK-2** ir 2,75 un **DCM** ir 3,07. Šīs vērtības ir lielākas par **PMMA** ne rezonanses eksperimentāli noteikto optisko dielektrisko caurlaidību ap 2.22 [101]. Tas nozīmē, ka, iejaucot aktīvās vielas polimērā, iegūstam sistēmu ar augstāku kopējo dielektrisko

caurlaidību [102]. To mēs arī novērojam - emisijas maksimums nobīdās uz sarkano pusi, palielinoties vielas koncentrācijai matricā.

Pirmo reizi šādu efektu elektroluminiscences spektrā novēroja Bulovic ar līdzautoriem, kuri izveidoja paraugus ar dažādu koncentrāciju **DCM2** molekulām **Alq₃** matricā [103]. Vēlāk viņš to novēroja **DCM2**: N,N'-diphenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamins (**TPD**) (vielas skat. 5.24. attēlā) paraugu fotoluminiscences

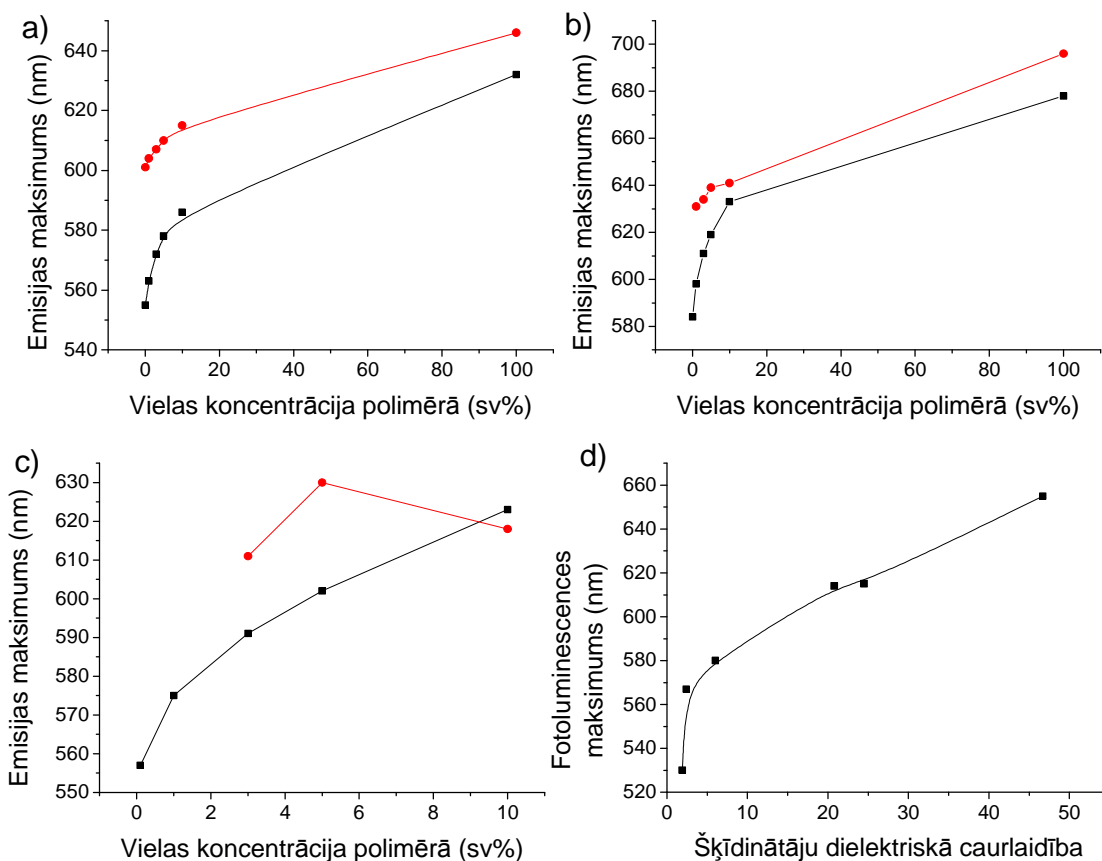


5.22. attēls. a) pastiprinātās spontānās emisijas un b) fotoluminiscences spektri atkarībā no

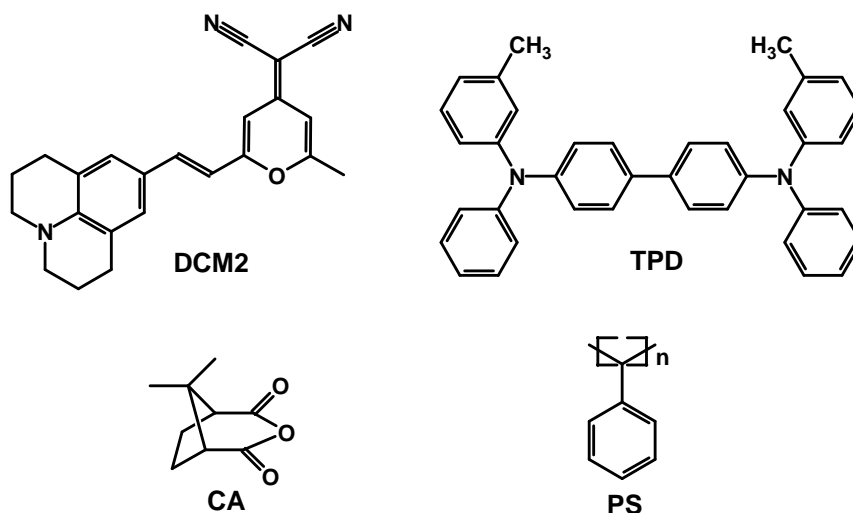
DWK-1 molekulu koncentrācijas **PMMA** matricā

spektros [104]. Bulovic ar līdzautoriem skaidro, ka šis efekts rodas no lokāla elektriskā lauka palielināšanās pie lielākas **DCM2** koncentrācijas. Faktiski viņi to salīdzina ar solvatochromijas efektu šķīdumā. Viņu veidotajos paraugos ir jāņem vērā **DCM2** vielas agregācija, kas arī var izsaukt līdzīgu spektra nobīdi. Tādēļ Madigans ar līdzautoriem izveidoja sistēmu **DCM2**: (1S)-8,8-dimetil-3-oksabicyklo[3.2.1]oktane-2,4-dions

(CA):polistirols (PS) (vielas skat. 5.24. attēlā). Vielas **DCM2** koncentrācija sistēmā tika uzturēta konstanta (0,005 sv%), bet **CA** molekulu koncentrācija pret **PS** tika variēta, lai panāktu dažādu dielektrisko caurlaidību **CA:PS** sistēmai. Šādā veidā viņš izvairījās no **DCM2** vielas agregācijas un deva iespēju rezultātus salīdzināt ar solvatohromijas efektu šķīdumā. Tādā veidā Madigans ar līdzautoriem pierādīja, ka cietvielu struktūrā arī var novērot līdzīgu efektu, kā solvatohromiju šķīdumā [31].

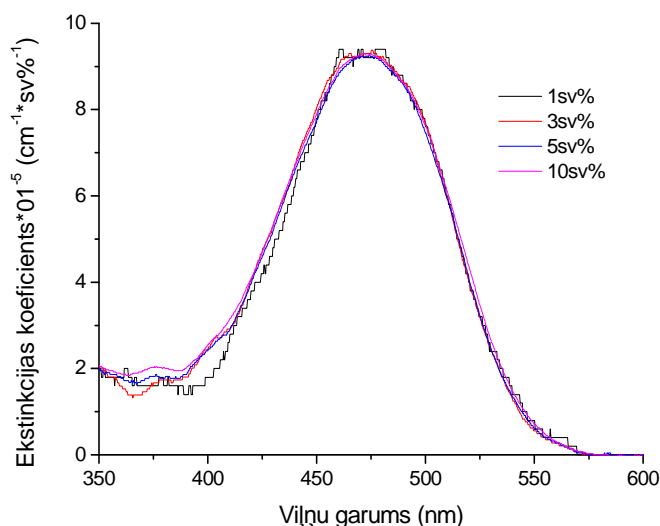


5.23. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas (sarkans) un fotoluminiscences (melns) maksimuma atkarība no vielas a) **DWK-1**, b) **DWK-2**, c) **DCM** koncentrācijas polimērā. c) **DCM** vielas fotoluminiscences maksimuma šķīdinātājos ar dažādu dielektrisko caurlaidību [25, 79]. Līnijas ir vieglākai informācijas uztverei



5.24. attēls. Organisko molekulu ķīmiskās struktūras, kuras tika izmantotas luminiscences joslas sarkanās nobīdes izskaidrošanai

Sarkanā nobīde ir izteiktāka fotoluminiscences spektrā, kur **DWK-2** molekulai tas sasniedz pat 100 nm, salīdzinot 0,1 un 100 sv% paraugus. Pastiprinātās spontānās emisijas joslas nobīde nav tik izteikta. Iemesls ir meklējams emisijas rašanās nosacījumā. Kā jau tika apskatīts 5.2.2. nodaļā, pastiprinātās spontānās emisijas efektivitāti lielā mēra nosaka gaismas absorbciju vielā, no kuras atkarīga arī emisijas maksimuma atrašanās vieta. Absorbcijas spektrs nemainās, paaugstinoties vielas koncentrācijai polimēra matricā (skat. 5.25. attēlu). Tai pašā laikā luminiscences maksimums ievērojami pārbīdās uz spektra sarkano daļu (skat. 5.22. attēlu). Tas nozīmē, ka absorbcijas un luminiscences joslas pie mazām koncentrācijām pārklājas



5.25. attēls. Ekstinkcijas koeficienta spektrs dažādu koncentrāciju **DWK-1** vielai **PMMA** matricā

vairāk nekā pie lielākām koncentrācijām, kas arī ir galvenais iemesls mazākai pastiprinātās spontānās emisijas joslas nobīdei pie mazām koncentrācijām.

5.2.4 Secinājumi

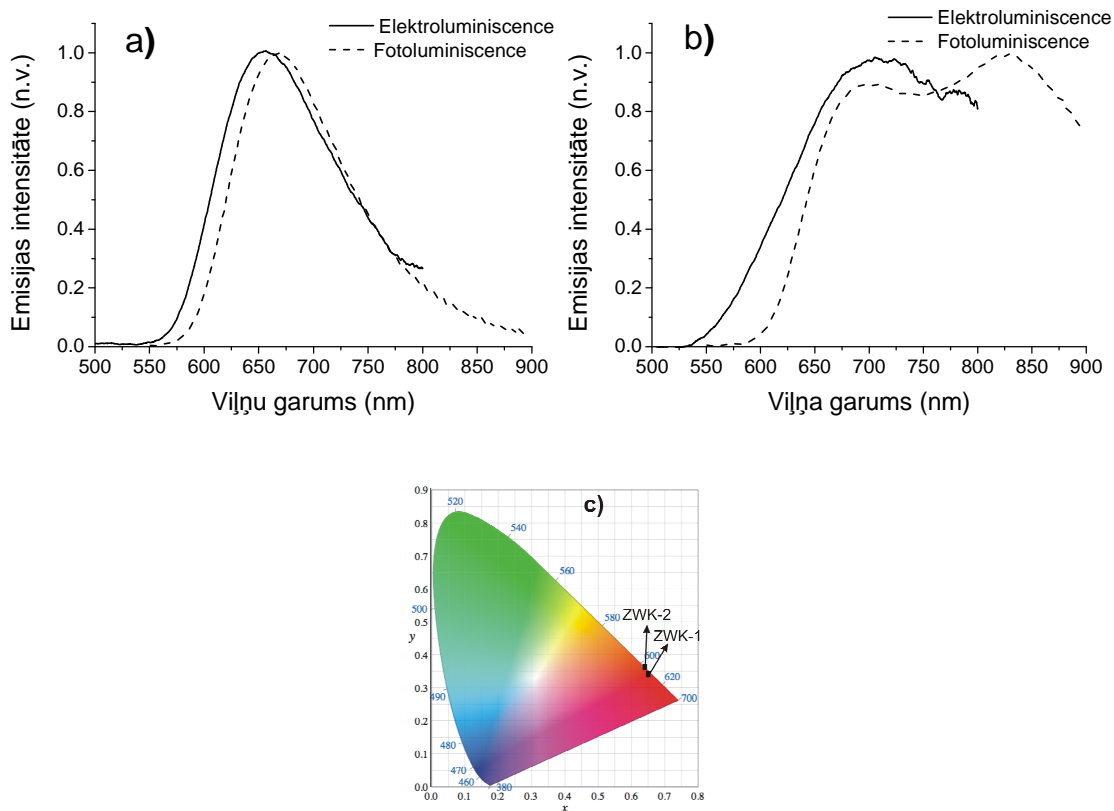
- Ierosināto stāvokļu absorbcijas spektrs parāda **DWK-1** vai **DWK-2**, vai **JWK-1**, vai **ZWK-1** vielas iespējamo pielietojumu kā lāzera aktīvās vides materiālu. Vielām **JWK-2**, vai **ZWK-2** stimulētās emisijas josla bija viss mazāk izteikta, līdz ar to šīs vielas ir viss mazāk piemērotas gaismas pastiprināšanai.
- Nesakrītību starp diferenciālās absorbcijas stimulētās joslas atrašanās vietu pret fotoluminiscences spektru izskaidrojam ar spektrālo difūziju.
- Pastiprinātā spontānā emisija tika novērota plānās kārtiņās, kuras sastāv tikai no **DWK-1** vai **DWK-2**, vai **JWK-1**, vai **ZWK-1** vielas. Līdz šim nebija novērota pastiprinātā spontānā emisija neatšķaidītās plānās kārtiņās, kuras sastāvēja no piraniliden fragmentu saturošām molekulām.
- Fotoluminiscences kvantu iznākums praktiski nemainās, palielinoties **DWK-1** molekulu koncentrācijai polimēra matricā. **DCM** molekulu gadījumā kvantu iznākums strauji samazinās, pieaugot koncentrācijai. Tritiloksietil grupas samazina molekulu savstarpējo mijiedarbību, tādējādi iespējams palielināt aktīvās vielas koncentrāciju matricā, nepasliktinot optiskās īpašības.
- Pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes impulsa enerģijas sliekšņa vērtība ir vairāk nekā par kārtu mazāka **DWK1:PMMA** sistēmā, salīdzinot ar **DCM:PMMA** sistēmu. Tas nozīmē, ka **DWK-1** viela ir perspektīvāka gaismas pastiprināšanai.
- Palielinoties aktīvās vielas koncentrācijai matricā, fotoluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas maksimums pārbīdās uz sarkanā spektra pusi. Tas ir izskaidrojams ar vides dielektriskās caurlaidības pieaugumu, kurš šādā „cietā” šķīdumā izsauc pozitīvai solvatohromijai līdzīgu efektu.

5.3 Elektroluminiscence un elektriskās īpašības ZWK-1 un ZWK-2 vielām

Neskatoties uz pētīto savienojumu zemo fotoluminiscences kvantu iznākumu plānās kārtiņās, tika izmēģināts izveidot elektroluminiscējošas sistēmas. Elektroluminiscences mērījumiem izvēlēti savienojumi ar indandionil, kā elektronu akceptoru grupu (**ZWK-1** un **ZWK-2**). Šāda izvēle izdarīta divu iemeslu dēļ. Pirmā – savienojumu luminiscences spektra josla ir vairāk uz garāko viļņu pusi, salīdzinot ar pārējiem savienojumiem, tātad ir tīrāka sarkanā krāsa. Otrs – savienojumi ar indandionil grupu ir vieni no plašāk pētītiem mūsu laboratorijā.

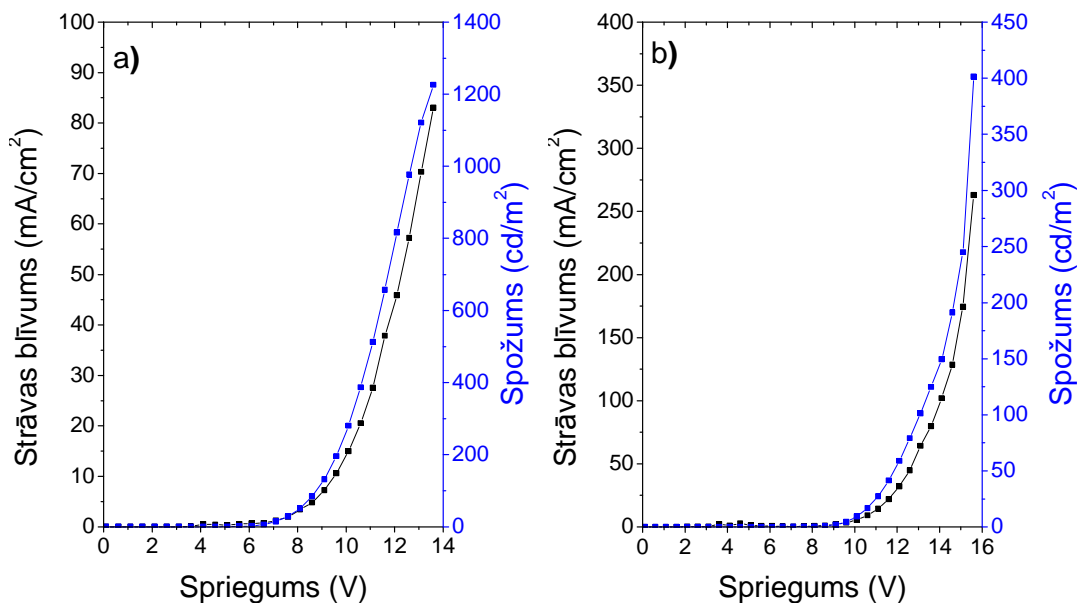
5.3.1 Elektroluminiscences īpašības

Elektroluminiscences mērījumiem tika pagatavoti paraugi ar struktūru ITO/**PEDOT:PSS**(40nm)/**ZWK1**(x nm) vai **ZWK2**(x nm)/LiF(1nm)/Al(100nm). **PEDOT:PSS** un LiF tika izmantots, lai uzlabotu lādiņnesēju injekciju paraugā. Izveidotos paraugos bez **PEDOT:PSS** slāņa elektroluminiscence vispār netika novērota. Pagatavojot paraugus ar dažādiem elektroluminiscējošā slānīša biezumiem, tika konstatēts, ka vislabākos rezultātus parādīja sistēmas ar biežumu 95 nm **ZWK-1** gadījumā un 85 nm **ZWK-2** gadījumā. Kaut gan jāatzīmē, ka šo paraugu efektivitātes bija tikai par 5 līdz 10 % labākas, salīdzinot ar pārējiem paraugiem. Pagatavoto paraugu elektroluminiscences spektri ir parādīti 5.26. a un b attēlā. Elektroluminiscences spektri ir mazliet platāki par fotoluminiscences spektriem. Vielai **ZWK-1** maksimuma viļņa garums ir nobīdīts par aptuveni 10 nm uz spektra zilo pusi salīdzinot ar fotoluminiscenci, bet **ZWK-2** vielai maksimums ir aptuveni tur pat, kur fotoluminiscences spektra pirmais maksimums. CIE koordinātes **ZWK-1** vielai ir $x=0,65$, $y=0,34$ un **ZWK-2** vielai ir $x=0,64$, $y=0,36$. Kā redzams 5.26. c attēlā, šie abi savienojumi atrodas sarkanās krāsas diapazonā tuvāk koordinātu malai, kas nozīmē, ka sarkanās krāsas tīrība ir salīdzinoši augsta.



5.26. attēls. Elektroluminiscences un fotoluminiscences spektri a) **ZWK-1** un b) **ZWK-2** vielai un c) elektroluminiscences krāsa CIE koordinātēs

Neatkarīgi no uzliktā sprieguma virziena, pozitīvs spriegums pie ITO vai alumīnija, voltampēru raksturlīkne bija praktiski nemainīga. Tas liecina, ka abos gadījumos tiek injicēts vienāds lādiņnesēju skaits. Sprosta virzienā, kurā elektroniem vajadzētu tikt injicētiem no negatīvā ITO elektroda un caurumiem no pozitīvā alumīnija elektroda, elektroluminiscence netika novērota. Balstoties uz to var secināt, ka šajā gadījumā tiek injicēti tikai viena veida lādiņnesēji. Tiešajā virzienā elektroluminiscence tika novērota, kas liecina par to, ka tiek injicēti abu veidu lādiņnesēji. Diemžēl ir jāsecina, ka tiešajā virzienā netiek nodrošināts injicēto elektronu un caurumu balanss un parādās noplūdes strāvas, par ko liecina simetriska voltampēru raksturlīkne. Lādiņnesēju balansa trūkums pētītajās sistēmās samazina elektroluminiscences efektivitāti (skat. 2.5. nodaļu). Lādiņnesēju injekcija **ZWK-1** un **ZWK-2** paraugā sākas aptuveni pie attiecīgi 5 V un 7 V.

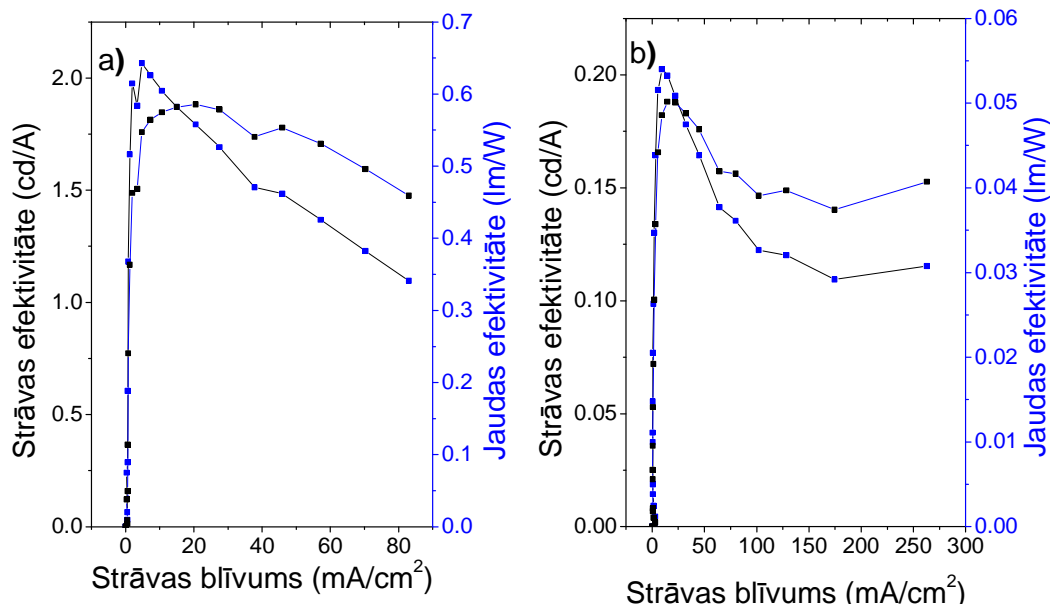


5.27. attēls. Voltampēru raksturlīkne (melns) un elektroluminiscences spožums (zils) izveidotiem elektroluminiscējošiem paraugiem a) **ZWK-1** un b) **ZWK-2** savienojumiem.

Elektroluminiscences spožums tika aprēķināts izmantojot 2.5.1. nodaļā aprakstītās formulas. Elektroluminiscences parādīšanās spriegums bija 5,6 V un 8,6 V (pie spožuma aptuveni 1 cd/m²) attiecīgi **ZWK-1** un **ZWK-2** paraugos. Palielinot spriegumu, spožums pieaug, sasniedzot **ZWK-1** vielas gadījumā 1200 cd/m² un **ZWK-2** vielas gadījumā 400 cd/m² (skat. 5.27. attēlu.).

Pirmo salīdzinošo novērtējumu par vielu efektivitāti var izdarīt, salīdzinot elektroluminiscētās gaismas spilgtumu pie vienāda sprieguma un strāvas stipruma. Pētītām vielām šādu novērtējumu var izdarīt pie sprieguma 13,6 V, kur caur paraugu plūstošais strāvas stiprums vielas **ZWK-1** gadījumā ir 83 mA/cm² un **ZWK-2** ir 80 mA/cm². Salīdzinot elektroluminiscētās gaismas spilgtumu abām vielām pie šī sprieguma var redzēt, ka vielai **ZWK-1** tas ir 1226 cd/m², savukārt vielai **ZWK-2** tas ir 125 cd/m². Tātad viela **ZWK-1** ir ap 10 reizēm efektīvāka. Precīzāk to var redzēt 5.28. attēlā, kur atspoguļotas jaudas un strāvas efektivitātes. Sākuma posmā, palielinoties strāvas stiprumam, pieaug arī elektroluminiscences efektivitāte, kas saistīts ar injicēto lādiņnesēju balansa uzlabošanos. Pie maziem uzliktiem spriegumiem tikai viena tipa lādiņnesējs tiek injicēts paraugā un, tikai palielinot spriegumu, arī otrā tipa lādiņnesējs tiek injicēts paraugā, kas nodrošina ierosināto stāvokļu veidošanos un tam sekojošu gaismas izstarošanu. Tālāk palielinoties strāvas stiprumam, nokrītas gan strāvas, gan jaudas efektivitāte. Strāvas efektivitātes samazināšanai var būt divi izskaidrojumi: atšķirīgais lādiņnesēju kustīgums vielā, kas izjauc elektronu un caurumu balansu, un

mijiedarbība starp ierosinātiem stāvokļiem un jonizētām molekulām (molekulas, kurās ir papildus elektrons vai caurums), kas var samazināt izstarojušo notikumu skaitu.



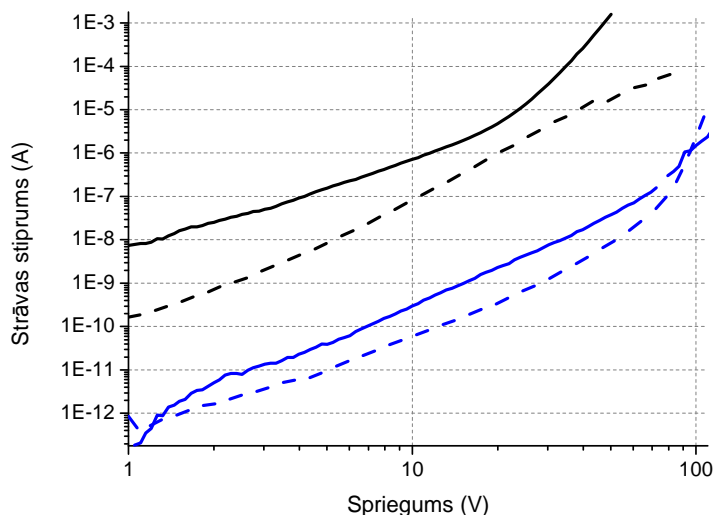
5.28. attēls. Strāvas (melns) un jaudas (zils) efektivitāte paraugiem ar a) **ZWK-1** un b) **ZWK-2** savienojumiem.

Neatkarīgi no uzliktā sprieguma un cauri plūstošā strāvas stipruma, **ZWK-1** elektroluminiscences efektivitāte ir vismaz par kārtu lielāka nekā **ZWK-2** vielai, kā tas bija novērojams jau no voltampēru-spilgtuma raksturlīknēm. Viens no izskaidrojumiem ir šo vielu atšķirīgais fotoluminiscences kvantu iznākums, kas ietekmē arī elektroluminiscences efektivitāti. Starp šiem savienojumiem atšķirība kvantu iznākumos plānās kārtiņās ir 3 reizes, bet elektroluminiscences efektivitāte atšķiras ap 10 reizēm. Tātad tikai ar optiskām īpašībām šo atšķirību nevar izskaidrot. Ir jāņem vērā arī elektriskās īpašības, piemēram, lādiņnesēju lamatas.

5.3.2 Lādiņnesēju lamatu līmeņi plānās kārtiņās

Vielu **ZWK-1** un **ZWK-2** plāno kārtiņu elektriskās īpašības tika pētītas telpas lādiņu ierobežoto strāvu režīmā (TLIS), kura apskatīta 2.4.1. nodaļā. Tā realizēšanai pētāmās kārtiņas biezums bija ap 500 nm. Voltampēru raksturlīkne tika uzņemta pie abām polaritātēm, kad ITO pielikts pozitīvs un negatīvs spriegums. Abu paraugu voltampēru raksturlīknes ir parādītas 5.29. attēlā. Katrā voltampēru raksturlīknē, izņemot **ZWK-1** vielai pie pozitīva alumīnija elektroda, var saskatīt trīs posmus strāvas atkarībai no sprieguma. Omiskais posms, superlineārais jeb kvadrātiskais posms un augstākas pakāpes posms. Vielai **ZWK-1** pie pozitīva alumīnija elektroda nav trešā

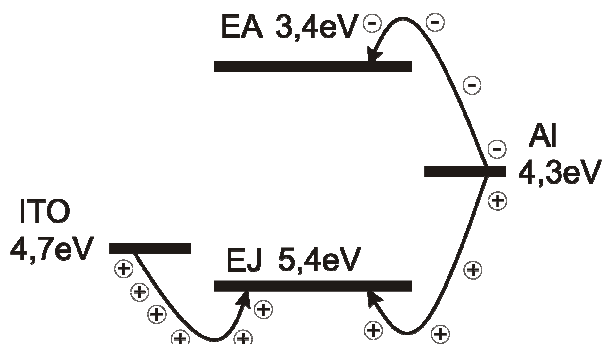
posma. TLIS režīmā šo trešo daļu attiecina uz lādiņnesēju lamatu līmeņu aizpildīšanos, bet dažos gadījumos tā var būt saistīta arī ar abu lādiņnesēju injekciju paraugā. Būtiski ir saprast elektrodu Fermī līmeņa novietojumu pret organiskās vielas molekulu jonizācijas un elektronu afinitātes enerģijām, lai varētu izdarīt pareizus secinājumus.



5.29. attēls. Voltampēru raksturlīkne **ZWK-1** (melns) un **ZWK-2** (zils) plānai kārtiņai. Pieliktais spriegums ir pozitīvs ITO (nepārtraukta līnija) un alumīnija (pārtraukta līnija) elektrodam.

Voltampēru raksturlīknēs ir redzams, ka, pieliekot pozitīvu spriegumu ITO elektrodam, strāva, kas plūst caur paraugu, ir lielāka, nekā gadījumā, ja pozitīvs spriegums pielikts pie alumīnija elektroda. To var saprast, apskatot elektrodu izejas darba vērtības salīdzinājumu ar vielas molekulu jonizācijas un elektronu afinitātes vērtībām. Diemžēl mums nav datu par **ZWK** molekulu vielu līmeņiem, bet salīdzinājumu var veikt ar **DCM** molekulu enerģētiskiem līmeņiem, jo starp tiem nevajadzētu būt lielai atšķirībai. ITO izejas darbs (4,7 eV) ir tuvu **DCM** vielas molekulas jonizācijas enerģijai (5,4 eV) [105]. Vielas **ZWK** aizliegtās enerģijas sprauga ir ap 2 eV, kas noteikta no absorbcijas spektra, līdz ar to elektronu afinitātes enerģija ir ap 3,4 eV. Tas nozīmē, ka alumīnija izejas darbs (4,3 eV) ir aptuveni **ZWK** vielas aizliegtās enerģijas spraugas vidusdaļā (skat. 5.30. attēlu). Lādiņnesējiem injekcijas brīdī ir jāpārvar barjera, kas ir proporcionāla elektroda izejas darba vērtības starpībai ar vielas molekulas jonizācijas vai elektronu afinitātes enerģētisko vērtību. ITO elektrodam, pieliekot pozitīvu spriegumu no šī elektroda, caur mazu barjeru tiek injicēti caurumi. Kā arī, pārvarot lielāku barjeru, tiek injicēti elektroni no alumīnija. Tātad pie mazākiem spriegumiem varētu novērot monopolāru (caurumu) injekciju un pie lielākiem spriegumiem var novērot abu lādiņnesēju injekciju. Alumīnija izejas darbs

atrodas tuvu **ZWK** vielas enerģijas spraugas vidusdaļai, tādēļ barjeras elektronu un caurumu injekcijai maz atšķiras. Elektronu injekcija no ITO elektroda ir ļoti maz varbūtīga sakarā ar pārāk lielo starpību starp vielas elektronu afinitātes enerģētisko līmeni un ITO izejas darbu.



5.30. attēls. Shematisks attēlojums lādiņnesēju injekcijai no ITO un alumīnija elektroda. EA – elektronu afinitātes un EJ – molekulas jonizācijas enerģijas.

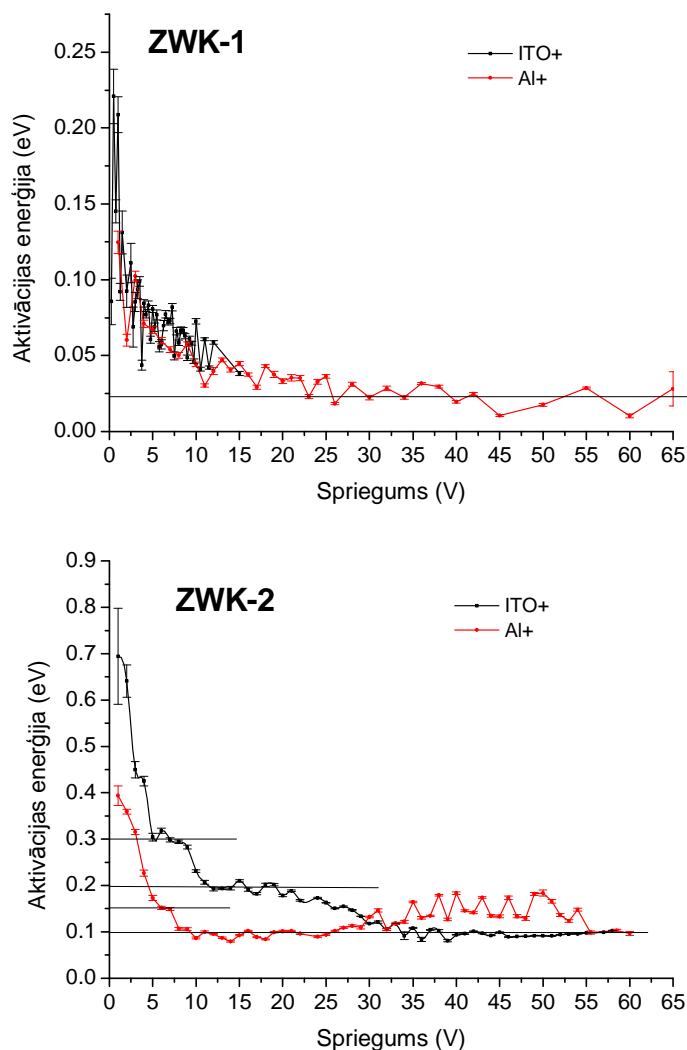
Šī analīze ir veikta pieņemot, ka robežvirsmas metāls/organiskā viela neveido vēl papildus defektus, kuri ierobežotu lādiņnesēju injekciju.

Tālāko analīzi par lādiņnesēju lamatu līmeņiem var droši veikt pie pozitīva alumīnija elektroda, jo tas nodrošina monopolāru injekciju. Pozitīva ITO gadījumā monopolāra injekcija varētu būt tikai pie maziem spriegumiem, bet ne vienmēr var noteikt pie kura sprieguma varētu parādīties gan elektronu, gan caurumu injekcija, tādēļ, veicot analīzi, ir jābūt piesardzīgiem ar secinājumiem. Lādiņnesēju lamatu līmeņu noteikšanai tika izmantota temperatūras modulēto telpas lādiņu ierobežoto strāvu metode (skat. 4.2.7. nodaļu), kur tiek iegūta aktivācijas enerģiju atkarība no uzliktā sprieguma (skat. 5.31. attēlu).

Visos gadījumos aktivācijas enerģija samazinās, palielinoties pieliktajam spriegumam, kas norāda, ka kontakts starp metālu un organisko kārtiņu ir izveidojies pietiekoši labs, un robežvirsmas ietekme ir neievērojama. Ja būtu papildus robežvirsmas ietekme, tad sākotnēji aktivācijas enerģija pieaugtu, palielinot pielikto spriegumu.

Vielas **ZWK-1** veidotajā kārtiņā aktivācijas enerģija, pieaugot pieliktajam spriegumam, strauji samazinās, līdz izveidojas plato pie $0,025 \pm 0,001$ eV. Šī vērtība ir salīdzināma ar kT vērtību, 0,026 eV, pie istabas temperatūras, tādēļ šis plato veidojas termiski aktivējot vadāmības līmenī atrodošos lādiņnesējus. Turklāt, balstoties uz voltampēru raksturlīkņu analīzi, var secināt, ka ir runa par caurumu termisko aktivēšanu. Caurumu vadāmības līmeņu enerģētiskā izkliede ir maza. Tā kā citi plato

netiek novēroti, tas nozīmē, ka šādā kārtiņā nav ar šādu metodi nosakāmu lādiņnesēju lokālo lamatu līmeņu.



5.31. attēls. Aktivācijas enerģijas atkarība no pieliktā sprieguma **ZWK-1** un **ZWK-2** vielai plānā kārtiņā. Pozitīvs spriegums ir pielikts gan ITO (melna līnija), gan alumīnija (sarkana līnija) elektrodam.

Vielai **ZWK-2** aktivācijas enerģija samazinās daudz lēnāk, pieaugot pieliktam spriegumam, salīdzinot ar **ZWK-1** vielu. Aktivācijas enerģija nenokrītas zemāk par $0,10 \pm 0,01$ eV. Tātad ir mazliet plašāks caurumu vadāmības līmeņu enerģētiskais sadalījums, nekā tas bija **ZWK-1** kārtiņā, kas varētu apgrūtināt lādiņnesēju kustību organiskajā vielā. Šis defekts varētu būt saistīts ar vairāku molekulu konformāciju un konfigurāciju pastāvēšanu amorfā kārtiņā, kur katrai atbilst mazliet atšķirīgi enerģētiskie līmeņi. Aktivācijas enerģijas parāda vairākus sekus lādiņnesēju lamatu līmeņus. Pie pozitīva alumīnija elektroda ir novērojams viens lamatu līmenis ar enerģiju $0,15 \pm 0,01$ eV un koncentrāciju $(4,6 \pm 0,3) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, kura aprēķināta pēc 2-19.

formulas. Tai pašā laikā, ja pie ITO elektroda pielikts pozitīvs spriegums, tad parādās vēl divi lamatu līmeņi, kuru enerģijas ir $0.31 \pm 0,02$ eV un $0.2 \pm 0,02$ eV. Dziļāko lamatu koncentrācija ir līdzīga to lamatu koncentrācijai, kura tika noteikta pie pozitīva alumīnija. Seklākā lādiņnesēju lamatu līmeņa koncentrācija ir lielāka $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Diemžēl šajā gadījumā tikai var izteikt pieņēmumu, ka tie ir caurumu lamatu līmeņi, jo pozitīva ITO un negatīva alumīnija gadījumā abu veidu lādiņnesēji var tikt injicēti. Sakarā ar mazāku caurumu injekcijas barjeru, salīdzinot ar elektronu injekcijas barjeru, varētu pieņemt, ka pie maziem spriegumiem vēl netiek injicēti elektroni un izpildās monopolāras injekcijas nosacījums. Lai varētu apstiprināt un precīzāk noteikt šo lamatu tipus būtu nepieciešams izmantot vēl citas eksperimentālās metodikas.

Neskatoties uz dažu lādiņnesēju lamatu grupu neskaidrībām, no aktivācijas enerģijām var redzēt, ka **ZWK-2** vielai ir caurumu lamatu līmenis un plašāks caurumu vadāmības līmeņu enerģētiskais sadalījums, kas pasliktina šīs vielas elektriskās īpašības salīdzinot ar **ZWK-1** vielu.

5.3.3 Secinājumi

- Elektroluminiscences efektivitāte **ZWK-1** vielai ir pa kārtu labāka nekā **ZWK-2** vielai, kas izskaidrojams ar atšķirīgiem fotoluminiscences kvantu iznākumiem un atšķirīgām elektriskām īpašībām.
- Caurumu lamatu līmeņi un vadāmības līmeņu enerģētiskā izkliede vielai **ZWK-2**, salīdzinot ar **ZWK-1** vielu ir lielāka. Tas varētu būt saistīts ar lielāku skaitu dažādu molekulāro konformāciju klātbūtni **ZWK-2** gadījumā, tām veidojot amorfo (stiklveida) kārtiņu.
- Abu savienojumu pielietojums organiskajās gaismu emitējošās diodēs kā neatšķaidīta plāna kārtiņa, ir maz varbūtīgs. Perspektīvāk varētu izmantot šos savienojumus kā elektroluminiscējošo vielu matricā.

6 DARBA SECINĀJUMI UN AIZSTĀVAMĀS TĒZES

6.1 Secinājumi

Tritiloksietil grupa maz ietekmē elektronu optiskās pārejas molekulā. Simetriskām molekulām ar divām donorām grupām raksturīgas divas gaismu izstarojošas elektronu pārejas. Ierosinātais stāvoklis, kurš atbilst mazāk varbūtīgai no tām ir daļēji ekranēts no apkārtējās mijiedarbības ar telpiskām tritiloksietil grupām. Tādēļ tā luminiscence ir nejutīgāka pret dzēšanu starpmolekulārās mijiedarbības dēļ.

Pētīto vielu neatšķaidīto plāno kārtiņu fotoluminiscences kvantu iznākuma samazinājums par kārtu, salīdzinot ar šķīdumiem, ir saistīts ar lielāku starpmolekulārās mijiedarbības varbūtību samazinoties to attālumiem.

Fotoluminiscences kvantu iznākums ir nemainīgs sistēmā, kur koncentrācijās līdz 10 sv% polimetilmetakrilāta matricā ir iejaukts hromofors ar tritiloksietil grupām **DWK-1**. Šajā polimērā iejaucot hromoforu bez tritiloksietil grupām **DCM**, fotoluminiscences kvantu iznākums strauji samazinās palielinoties hromoforu koncentrācijai. Tritiloksietil grupas spēj samazināt starpmolekulārās mijiedarbības varbūtību. Tas ļauj palielināt aktīvās vielas koncentrāciju matricā, nepasliktinot materiāla optiskās īpašības, piemēram, fotoluminiscences kvantu iznākumu un kārtiņas optisko kvalitāti.

Izstarojuma ierosināto stāvokļu ilgais dzīves laiks un ierosināto stāvokļu absorbcijas spektrs parāda četru pētīto vielu iespējamo pielietojumu kā lāzera aktīvās vides materiālu. To apstiprināja pastiprinātās spontānas emisijas mērījumi, kuri tika veikti neatšķaidītās plānās kārtiņās. Līdz šim līdzīga tipa savienojumiem nebija novērota pastiprinātā spontānā emisija neatšķaidītās plānās kārtiņās. Pastiprinātās spontānās emisijas ierosmes impulsa enerģijas sliekšņa vērtība tika samazināta veidojot viesu - saimnieka sistēmu. Turklāt tā ir vairāk nekā par kārtu mazāka **DWK1:PMMA** sistēmā, salīdzinot ar **DCM:PMMA** sistēmu. Tas nozīmē, ka **DWK-1** viela ir perspektīvāka gaismas pastiprināšanai nekā plaši pielietotā lāzera krāsviela **DCM**. Mainot aktīvās vielas koncentrāciju matricā, ir iespējams mainīt fotoluminiscences un pastiprinātās spontānās emisijas spektru. Palielinot koncentrāciju, emisijas maksimums nobīdās uz sarkanā spektra pusi. Tas ir izskaidrojams ar vides dielektriskās caurlaidības pieaugumu, kurš šādā „cietā” šķīdumā izsauc pozitīvai solvatohromijai līdzīgu efektu.

Elektroluminiscences efektivitāte vielai **ZWK-1** ir par kārtu labāka nekā vielai **ZWK-2**. Tas izskaidrojams gan ar atšķirībām fotoluminiscences kvantu iznākumos gan arī ar atšķirīgām elektriskām īpašībām. Caurumu lamatu līmeņi un vadāmības līmeņu enerģētiskā izkliede vielai **ZWK-2** salīdzinot ar **ZWK-1** vielu ir lielāka. Tas visticamāk ir saistīts ar lielāku skaitu dažādu molekulāro konformāciju klātbūtni, tām veidojot amorfo kārtiņu. Diemžēl jāsecina, ka abu savienojumu elektroluminiscences efektivitāte neatšķaidītās kārtiņās ir ļoti zema, tādēļ šādu kārtiņu izmantošana, kā elektroluminiscējošu slāni, ir mazvarbūtīga. Perspektīvāk būtu iejaukt šos savienojumus kā aktīvu luminiscējošu vielu matricā un šādu materiālu izmantot gaismu emitējošās diodes izveidē.

6.2 Aizstāvamās tēzes

- Tritiloksietil grupas pievienošana maz izmaina elektronu pārejas molekulā. Šī grupa dod iespēju, tās pievienojot dažādām molekulām, panākt amorfas struktūras veidošanos no šķīduma, vienlaicīgi neietekmējot molekulas optiskās īpašības.
- Telpiskās tritiloksietil grupas nodrošina hromoforu ekranēšanu no apkārtējās vides. Tas parādās trīs veidos: 1) Lielāks fotoluminiscences kvantu iznākums. 2) Novērojama fotoluminiscence neatšķaidītās plānās kārtiņās. 3) Molekulām ar divām donorām grupām garo viļņu pusē parādās papildus fotoluminiscences josla, kura rodas, molekulai izstarojot, no labi aizsargāta ierosināta stāvokļa.
- Lāzera aktīvai videi labākais no pētītajiem savienojumiem ir viela **DWK-1**, kura ir labāka par plaši izmantoto lāzera krāsvielu **DCM**. Viesu-saimnieka sistēmā pastiprinātās spontānās emisijas rašanās sliekšņa vērtība **DWK-1** vielai ir vairāk nekā par kārtu zemāka, salīdzinot ar **DCM** vielu.
- **ZWK-1 un ZWK-2** vielu zemā elektroluminiscences efektivitāte ir saistīta ar šo savienojumu nepietiekami lielo fotoluminiscences kvantu iznākumu. **ZWK-2** molekulu gadījumā efektivitātes papildus samazinājums ir saistīts ar lādiņnesēju lamatu klātbūtni kārtiņā.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] H. Hogan, "R&D Focuses on Emerging Display Technologies," *euro PHOTONICS*, 2012, Spring, 20–22.
- [2] Samsung, "Samsung Galaxy S 3," [tiešsaiste]. [skatīts 25.06.2012]. Pieejams: <http://www.samsung.com/lv/promotions/galaxys3/index.html>, 2012.
- [3] OLED_Info, "OLED TV," [tiešsaiste]. [skatīts 25.06.2012]. Pieejams: <http://www.oled-info.com/oled-tv>.
- [4] Fraunhofer ISE, "Dye solar cells," [tiešsaiste]. [skatīts 25.06.2012]. Pieejams: <http://www.colorsol.de/en/farbstoffsolarezellen/>.
- [5] PhysOrg.com, "Renewable energies: the promise of organic solar cells," [tiešsaiste]. 2009 [skatīts 25.06.2012]. Pieejams: <http://phys.org/news158422759.html>.
- [6] B. T. Lee, T. Noh, H. Shin, O. Kwon, J. Park, B. Choi, M. Kim, D. W. Shin, Y. Kim, "Characteristics of Solution-Processed Small-Molecule Organic Films and Light-Emitting Diodes Compared with their Vacuum-Deposited Counterparts," *Advanced Functional Materials*, 2009, 19, 1625–1630.
- [7] J. H. Seo, Y. Y. Jin, E. Y. Choi, H. M. Kim, J. H. Kim, J. T. Je, H. J. Kang, K. H. Lee, S. S. Yoon, Y. K. Kim, "Small Molecular Reddish-White Light Emitting Electrophosphorescent Devices with Solution Processed Emission Layer," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2010, 531, 327–333.
- [8] H. Kim, Y. Byun, R. R. Das, B. Choi, P. Ahn, "Small molecule based and solution processed highly efficient red electrophosphorescent organic light emitting devices," *Applied Physics Letters*, 2007, 91, 093512–1–4.
- [9] Z. Wang, P. Lu, S. Xue, C. Gu, Y. Lv, Q. Zhu, H. Wang, Y. Ma, "A solution-processable deep red molecular emitter for non-doped organic red-light-emitting diodes," *Dyes and Pigments*, 2011, 91(3), 356–363.
- [10] G. Pete, "Organic Chemistry II", Lekciju kurss
- [11] O. Neilands, *Organiskā ķīmija, Zvaigzne*, 1977, p. 798.
- [12] G. Horowitz, "Organic semiconductors", Prezentācija 2011.
- [13] M. Petty, *Molecular electronics: from principles to practice*, John Wiley & Sons Ltd, 2007, p. 544.
- [14] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-Vch, 2005, 536.
- [15] H. Akamatu, H. Inokuchi, "Photoconductivity of Violanthrone," *The Journal of Chemical Physics*, 1952, 20, 1481–1483.

- [16] B. Valeur, *Molecular fluorescence: principles and applications*, 8. Wiley-Vch, 2001, 402.
- [17] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, 1999, 1328.
- [18] K. Book, V. R. Nikitenko, H. Bässler, A. Elschner, “Optical detection of charge carriers in multilayer organic light-emitting diodes: Experiment and theory,” *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(5), 2690.
- [19] P.-T. Chou, Y. Chi, “Phosphorescent dyes for organic light-emitting diodes.,” *Chemical European Journal*, 2007, 13(2), 380–95.
- [20] F. Wurthner, R. Wortmann, K. Meerholz, “Chromophore design for photorefractive organic materials,” *ChemPhysChem*, 2002, 3(1), 17–31.
- [21] E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, M. Cremona, W. G. Quirino, C. Legnani, M. C. F. C. Felinto, “Novel electroluminescent devices containing Eu³⁺-(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPO ligand,” *Optical Materials*, 2009, 32(2), 345–349.
- [22] G.-J. Zhou, X.-Z. Wang, W.-Y. Wong, X.-M. Yu, H.-S. Kwok, Z. Lin, “New platinum(II) complexes as triplet emitters for high-efficiency monochromatic pure orange electroluminescent devices,” *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, 692(16), 3461–3473.
- [23] W.-Y. Wong, “Challenges in organometallic research – Great opportunity for solar cells and OLEDs,” *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, 694(17), 2644–2647.
- [24] M. Cocchi, J. Kalinowski, L. Murphy, J.G. Williams, V. Fattori, “Mixing of molecular exciton and excimer phosphorescence to tune color and efficiency of organic LEDs,” *Organic Electronics*, 2010, 11(3), 388–396.
- [25] S. Bondarev, V. Knyukshto, V. Stepuro, A. Stupak, A. Turban, “Fluorescence and electronic structure of the laser dye DCM in solutions and in polymethylmethacrylate,” *Journal of Applied Spectroscopy*, 2004, 71(2), 194–201.
- [26] R. Karpicz, M. Kirkus, J. Vidas Grazulevicius, V. Gulbinas, “Fluorescence quenching by charge carriers in indolo[3,2-b]carbazole-based polymer,” *Journal of Luminescence*, 2010, 130(4), 722–727.
- [27] P. V. Hutten, V. Krasnikov, H. Brouwer, G. Hadziioannou, “Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound,” *Chemical physics*, 1999, 241, 139–154.
- [28] K. Puech, H. Fröob, M. Hoffman, K. Leo, “Luminescence of ultrathin organic films: transition from monomer to excimer emission.,” *Optics letters*, 1996, 21(19), 1606–8.

- [29] J. Kalinowski, "Excimers and exciplexes in organic electroluminescence," *Materials Science-Poland*, 2009, 27(3), 735–756.
- [30] V. Bulović, S. Coe, J. Ho, S. Kim, E. Lisuwandi, "Organic Materials in Optoelectronic Applications: Physical Processes and Active Devices." Report.
- [31] C. Madigan, V. Bulović, "Solid State Solvation in Amorphous Organic Thin Films," *Physical Review Letters*, 2003, 91(24), 1–4.
- [32] E. A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals: Their Electronic States*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1980, 389.
- [33] A. Rose, "Space-charge-limited currents in solids," *Physical Review*, 1955, 97, 1538–1655.
- [34] M.A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*. New York: Academic Press, 1970, 351.
- [35] A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*. New York: Interscience, 1967, 168.
- [36] I. Muzikante, "Electronic States and Processes in Organic Molecular Crystals and Langmuir-Blodgett multilayers," Latvian Academy of Sciences, 1998.
- [37] S. Nešpurek, O. Zmeškal, F. Schauer, "An Ohmic Contact Test Using the Activation Energy of Steady-State Space-Charge-Limited-Current," *Physica Status Solidi (a)*, 1984, 619(85), 619–625.
- [38] F. Schauer, S. Nespurek, O. Zmeškal, "bulk trap spectroscopy of solids by temperature-modulated space-charge-limited currents (TMSCLC): Application to real crystalline and amorphous semiconductors," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1986, 19, 7231–7246.
- [39] F. Schauer, S. Nespurek, H. Valerian, "Temperature dependent space - charge - limited currents in amorphous and disordered semiconductors," *Journal of applied physics*, 1996, 80(2), 880–888.
- [40] R. Farchioni G. Grosso, *Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*. Berlin: Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2001, 448.
- [41] J. Kalinowski, *Organic Light-Emitting Diode Principles, Characteristics, and Processes*. New York: Marcel Dekker, 2005, 462.
- [42] Z. Kafafi, *Organic Electroluminescence*. USA: Taylor & Francis Group, 2005, 514.
- [43] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals," *The Journal of Chemical Physics*, 1963, 38(8), 2042.

- [44] S. R. Forrest, D. D. C. Bradley, M. E. Thompson, "Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices," *Advanced Materials*, 2003, 15(13), 1043–1048.
- [45] Y. He, R. Hattori, "Light output measurements of the organic light-emitting devices," *Review of Scientific Instruments*, 2000, 71(5), 2104–2107.
- [46] M. S. Alsalhi, Z. S. Abu Mustafa, V. Masilamani, "External energy transfer in amplified spontaneous emissions from MEH-PPV conjugated polymer," *Optics & Laser Technology*, 2011, 43(1), 147–151.
- [47] D. Baigent, "Electroluminescence in conjugated polymers," *Synthetic Metals*, 1996, 80(2), 119–124.
- [48] M. Koschorreck, R. Gehlhaar, V. Lyssenko, M. Swoboda, M. Hoffmann, K. Leo, "Dynamics of a high-Q vertical-cavity organic laser," *Applied Physics Letters*, 2005, 87, 181108.
- [49] W. A. E. Omar, H. Haverinen, O. E. O. Hormi, "New Alq3 derivatives with efficient photoluminescence and electroluminescence properties for organic light-emitting diodes," *Tetrahedron*, 2009, 65(47), 9707–9712.
- [50] E. Polikarpov, P. K. Koech, L. Wang, J. S. Swensen, L. Cosimbescu, J. E. Rainbolt, A. L. V. Ruden, D. J. Gaspar, A. B. Padmaperuma, "Controlling charge transport in blue organic light-emitting devices by chemical functionalization of host materials," *Journal of Photonics for Energy*, 2011, 1(1), 011007.
- [51] P. L. Burn, S.-C. Lo, I. D. W. Samuel, "The Development of Light-Emitting Dendrimers for Displays," *Advanced Materials*, 2007, 19(13), 1675–1688.
- [52] R. F. Daley, S. J. Daley, "Molecular conformation," in *Organic Chemistry*, 102(2), www.ochem4free.com, 2005, 121–168.
- [53] M. Thelakkat, H. W. Schmidt, "Synthesis and Properties of Novel Derivatives of 1, 3, 5-Tris (diarylamino) benzenes for Electroluminescent Devices," *Advanced Materials*, 1998, 10(3), 219–223.
- [54] Y. Shirota, K. Okumoto, H. Inada, "Thermally stable organic light-emitting diodes using new families of hole-transporting amorphous molecular materials," *Synthetic metals*, 2000, 111, 387–391.
- [55] Y. Shirota, "Organic materials for electronic and optoelectronic devices," *J. Mater. Chem.*, 2000, 10(1), 1–25.
- [56] S.-H. Jang, A. K.-Y. Jen, "Electro-optic (E-O) molecular glasses.," *Chemistry, an Asian journal*, 2009, 4(1), 20–31.
- [57] D. C. Neckers, W. S. Jenks, G. von Bunau, Eds., *Advances in photochemistry, Volume 27*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2002, 200.

- [58] T. Watanabe, K. Nakamura, S. Kawami, Y. Fukuda, T. Tsuji, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, M. Yahiro, M.-J. Yang, T. Tsutsui, "Optimization of emitting efficiency in organic LED cells using Ir complex," *Synthetic Metals*, 2001, 122(1), 203–207.
- [59] H. H. Sung, I. H. Kim, K. N. Byun, H. S. Yoo, "Characterization of new red dopants for red color OLED," *Current Applied Physics*, 2005, 5(4), 345–347.
- [60] H. Mu, W. Li, R. Jones, A. Steckl, D. Klotzkin, "A comparative study of electrode effects on the electrical and luminescent characteristics of Alq3/TPD OLED: Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode," *Journal of Luminescence*, 2007, 126(1), 225–229.
- [61] B. Chen, X. W. Sun, S. Tan, "Transparent organic light-emitting devices with LiF/Mg:Ag cathode.," *Optics express*, 2005, 13(3), 937–41.
- [62] S.-H. Liao, J.-R. Shiu, S.-W. Liu, S.-J. Yeh, Y.-H. Chen, C.-T. Chen, T. J. Chow, C.-I. Wu, "Hydroxynaphthyridine-derived group III metal chelates: wide band gap and deep blue analogues of green Alq3 (tris(8-hydroxyquinolate)aluminum) and their versatile applications for organic light-emitting diodes.," *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(2), 763–77.
- [63] M. J. Park, S. H. Han, Y. S. Kim, S. Y. Jo, K. Y. Ko, K. H. Koh, S. Lee, "Optical characterization of a new soluble Alq 3 derivative having a 5-alkyl group," *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(14), 145110.
- [64] M. Kirkus, J. Simokaitiene, J. V. Grazulevicius, V. Jankauskas, "Phenyl-, carbazolyl- and fluorenyl-substituted derivatives of indolo[3,2-b]carbazole as hole-transporting glass forming materials," *Synthetic Metals*, 2010, 160(7–8), 750–755.
- [65] J.-X. Cai, T.-L. Ye, X.-F. Fan, C.-M. Han, H. Xu, L.-L. Wang, D.-G. Ma, Y. Lin, P.-F. Yan, "An effective strategy for small molecular solution-processable iridium(iii) complexes with ambipolar characteristics: towards efficient electrophosphorescence and reduced efficiency roll-off," *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(39), 15405.
- [66] L. Zhao, J. Zou, J. Huang, C. Li, Y. Zhang, C. Sun, X. Zhu, J. Peng, Y. Cao, J. Roncali, "Asymmetrically 9,10-disubstituted anthracenes as soluble and stable blue electroluminescent molecular glasses," *Organic Electronics*, 2008, 9(5), 649–655.
- [67] S. Grigalevicius, L. Ma, J. V. Grazulevicius, Z.-Y. Xie, "Well defined carbazole-based hole-transporting amorphous molecular materials," *Synthetic Metals*, 2006, 156(1), 46–50.
- [68] V. G. Kozlov, S. R. Forrest, "Lasing action in organic semiconductor thin films," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999, 4(2), 203–208.

- [69] H. Zhang, a. M. Jonkman, P. van der Meulen, M. Glasbeek, "Femtosecond studies of charge separation in phot-excited DCM in liquid solution," *Chemical Physics Letters*, 1994, 224(5–6), 551–556.
- [70] A. Kumar, R. Srivastava, S. S. Bawa, D. Singh, K. Singh, G. Chauhan, I. Singh, M. N. Kamalasanan, "White organic light emitting diodes based on DCM dye sandwiched in 2-methyl-8-hydroxyquinolinololithium," *Journal of Luminescence*, 2010, 130(8), 1516–1520.
- [71] C. Tang, S. VanSlyke, "Electroluminescence of doped organic thin films," *Journal of Applied Physics*, 1989, 65(9), 3610–3616.
- [72] Y.-S. Yao, J. Xiao, X.-S. Wang, Z.-B. Deng, B.-W. Zhang, "Starburst DCM-Type Red-Light-Emitting Materials for Electroluminescence Applications," *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(5), 709–718.
- [73] S. Yokoyama, T. Nakahama, S. Mashiko, "Amplified spontaneous emission and laser emission from a high optical-gain medium of dye-doped dendrimer," *Journal of Luminescence*, 2005, 111(4), 285–290.
- [74] G. Y. Zhong, J. He, S. T. Zhang, Z. Xu, Z. H. Xiong, H. Z. Shi, X. M. Ding, W. Huang, X. Y. Hou, "In situ photoluminescence investigation of doped Alq," *Applied Physics Letters*, 2002, 80(25), 4846.
- [75] M. Punke, S. Mozer, M. Stroisch, M. P. Heinrich, U. Lemmer, P. Henzi, D. G. Rabus, "Coupling of Organic Semiconductor Amplified Spontaneous Emission Into Polymeric Single-Mode Waveguides Patterned by Deep-UV Irradiation," *IEEE Photonics Technology Letters*, 2007, 19(1), 61–63.
- [76] M. Berggren, a. Dodabalapur, R. E. Slusher, a. Timko, O. Nalamasu, "Organic solid-state lasers with imprinted gratings on plastic substrates," *Applied Physics Letters*, 1998, 72(4), 410.
- [77] C. Tsou, H. Lu, M. Yokoyama, "White organic electroluminescent devices," *Journal of Crystal Growth*, 2006, 289(2), 559–563.
- [78] L. Yang, M. Guan, Z. Bian, J. Xie, T. Chen, C. Huang, "Synthesis, characterization, photophysics and electroluminescence based on a series of pyran-containing emitters," *Thin Solid Films*, 2006, 500(1–2), 224–230.
- [79] V. Pomogaev, V. Svetlichnyi, A. Pomogaev, N. N. Svetlichnaya, T. N. Kopylova, "Theoretic and Experimental Study of Photoprocesses in Substituted 4-Dicyanomethylene-4H-pyrans," *High Energy Chemistry*, 2005, 39(6), 462–466.
- [80] S. Wang, S. Kim, "New solvatochromic merocyanine dyes based on Barbituric acid and Meldrum's acid," *Dyes and Pigments*, 2009, 80(3), 314–320.
- [81] D. Uk Kim, S.-H. Paik, S.-H. Kim, Y.-H. Tak, Y.-S. Han, S.-D. Kim, K.-B. Kim, H.-J. Ju, T.-J. Kim, "Electro-optical characteristics of indandione-pyran

- derivatives as red emission dopants in electroluminescent device,” *Materials Science and Engineering: C*, 2004, 24(1–2), 147–149.
- [82] C.-Q. Ma, Z. Liang, X.-S. Wang, B.-W. Zhang, Y. Cao, L.-D. Wang, Y. Qiu, “A novel family of red fluorescent materials for organic light-emitting diodes,” *Synthetic Metals*, 2003, 138(3), 537–542.
- [83] D.-H. Hwang, J.-D. Lee, H.-J. Cho, N. S. Cho, S. K. Lee, M.-J. Park, H.-K. Shim, and C. Lee, “Organic white light-emitting diodes using a new DCM derivative as an orange-red doping molecule,” *Synthetic Metals*, 2008, 158(21–24), 802–809.
- [84] L. Yang, M. Guan, D. Nie, B. Lou, Z. Liu, Z. Bian, J. Bian, C. Huang, “Efficient, saturated red electroluminescent devices with modified pyran-containing emitters,” *Optical Materials*, 2007, 29(12), 1672–1679.
- [85] V. Kozlov, V. Bulovic, P. Burrows, M. Baldo, V. Khalfin, G. Parthasarathy, S. Forrest, Y. You, M. Thompson, “Study of lasing action based on Förster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films,” *Journal of applied physics*, 1998, 84, 4096.
- [86] B. Wei, N. Kobayashi, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, T. Fukuda, “Organic solid laser pumped by an organic light-emitting diode,” *Optics Express*, 2006, 14(20), 9436–9443.
- [87] N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review,” *Indian Journal of Physics*, 2009, 83(4), 493–502.
- [88] J. C. Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, “An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency,” *Advanced Materials*, 1997, 9(3), 230–232.
- [89] Edinburgh Instruments [skatīts 14.01.2012]. Pieejams: <http://www.edinst.com/>
- [90] K. Pudžs, “Karbazola atvasinājumu plāno kārtiņu enerģētisko līmeņu noteikšana gaismas emitējošo diožu struktūrās,” Bakalaura darbs, Rīga: LU, 2011. 49
- [91] A. Vembris, E. Zarins, J. Jubels, V. Kokars, I. Muzikante, A. Miasojedovas, S. Jursenas, “Thermal and optical properties of red luminescent glass forming symmetric and non symmetric styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment containing derivatives,” *Optical Materials*, 2012, 34(9), 1501–1506.
- [92] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, “Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures,” *Chemical reviews*, 2003, 103(10), 3899–4032.
- [93] J. Drake, M. Lesiecki, and D. Camaioni, “Photophysics and cis-trans isomerization of DCM,” *Chemical physics letters*, 1985, 113(6), 530–534.

- [94] A. Deshpande, A. Beidoun, A. Penzkofer, "Absorption and emission spectroscopic investigation of cyanovinyldiethylaniline dye vapors," *Chemical Physics*, 1990, 142, 123–131.
- [95] E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. a Quintana, R. Gómez, J. L. Segura, M. a Díaz García, "Amplified spontaneous emission in polymer films doped with a perylenediimide derivative.," *Applied optics*, 2007, 46(18), 3836–42.
- [96] J. Y. Li, F. Laquai, G. Wegner, "Amplified spontaneous emission in optically pumped neat films of a polyfluorene derivative," *Chemical Physics Letters*, 2009, 478(1–3), 37–41.
- [97] S. V. Frolov, "Stimulated emission in high-gain organic media," *Physical Review B*, 1999, 59(8), 5284–5287.
- [98] N. Tessler, "Lasers Based on Semiconducting Organic Materials," *Advanced Materials*, 1999, 11(5), 363–370.
- [90] E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. a. Quintana, M. a. Díaz-García, "Tuneability of amplified spontaneous emission through control of the thickness in organic-based waveguides," *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(9), 093103.
- [100] R. Gupta, M. Stevenson, A. Dogariu, M. D. Mcgehee, J. Y. Park, V. Srdanov, H. Wang, "Low-threshold amplified spontaneous emission in blends of conjugated polymers," *Applied Physics Letters*, 1998, 73(24), 3492–3494.
- [101] L. Lee, W. Chen, "High-Refractive-Index Thin Films Prepared from Trialkoxysilane-Capped Poly (methyl methacrylate) -Titania Materials," *Chemistry of materials*, 2001, 13, 1137–1142.
- [102] K. Karkkainen, A. H. Sihvola, K. I. Nikoskinen, "Effective permittivity of mixtures: Numerical validation by the FDTD method," *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2000, 38(3), 1303–1308.
- [103] V. Bulovic, A. Shoustikov, M. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, S. R. Forrest, "Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts," *Chemical Physics Letters*, 1998, 287, 455–460.
- [104] V. Bulovic, R. Deshpande, M. E. Thompson, S. R. Forrest, "Tuning the color emission of thin film molecular organic light emitting devices by the solid state solvation effect," *Chemical Physics Letters*, 1999, 308, 317–322.
- [105] A. Inoue, T. Hosokawa, M. Haishi, N. Ohtani, "4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)-doping density dependence of luminescence spectra and white emission in polymer light-emitting diodes," *Physica Status Solidi (C)*, 2009, 6(1), 334–337.

AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

Ar darba tēzēm saistītās publikācijas

1. A.Vembris, M.Porozovs, I.Muzikante, V.Kokars, E.Zarins, Pyranylidene indene-1,3-dione derivatives as an amorphous red electroluminescence material, *Journal of Photonics for Energy*, 2011, 1, 011001, doi:10.1117/1.3524819
2. A.Vembris, M. Porozovs, I.Muzikante, J. Latvels, A. Sarakovskis, V. Kokars, E. Zarins, Novel amorphous red electroluminescence material based on pyranylidene indene-1,3-dione, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 2010, 47(3), 23-30.
3. Aivars Vembris, Inta Muzikante, Renata Karpicz, Gytis Sliauzys, Arunas Miasojedovas, Saulius Jursenas and Vidmantas Gulbinas, Fluorescence and amplified spontaneous emission of glass forming compounds containing styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment, *Journal of Luminescence*, 2012, 132(9), 2421–2426, doi:10.1016/j.jlumin.2012.03.063
4. Aivars Vembris, Elmars Zarins, Janis Jubels, Valdis Kokars, Inta Muzikante, Arunas Miasojedovas, Saulius Jursenas, Thermal and optical properties of red luminescent glass forming symmetric and non symmetric styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment containing derivatives, *Optical Materials*, 2012, 34(9), 1501-1506, doi:10.1016/j.optmat.2012.02.051

Iesniegta grāmatas nodaļa, kura saistīta ar darba tēzēm

1. Elmars Zarins, Aivars Vembris, Valdis Kokars, Inta Muzikante, Synthesis and physical properties of red luminescent glass forming pyranylidene and isophorene fragment containing derivatives, the book under the working title "Organic Light Emitting Diode", ISBN 979-953-307-810-5, Publisher: InTech.

Citas publikācijas

1. Aivars Vembris, Kaspars Pudzs, Inta Muzikante, Light emitting thin films of glassy forming organic compounds containing 2-tert-butyl-6-methyl-4H-pyran-4-ylidene, *SPIE Proceedings*, 2012, 8435, 843527, doi: 10.1117/12.922694

2. Elmars Zarins, Karina Siltane, Elina Misina, Valdis Kokars, Kristine Lazdovica, Aivars Vembris, Valdis Kampars, Inta Muzikante, Martins Rutkis, Synthesis, optical and thermal properties of glassy trityl group containing luminescent derivatives of 2-*tert*-butyl-6-methyl-4*H*-pyran-4-one, *SPIE Proceedings*, 2012, 8435, 84351Q, doi: 10.1117/12.921996
3. A.Vembris, M.Rutkis, E. Laizane, Influence of corona poling procedures on linear and non-linear optical properties of polymer materials containing indandione derivatives as a chromophores, *SPIE Proceedings, Organic optoelectronics and photonics III*, Eds. P.L.Heremans, M.Muccini, A.Meulenkamp, 2008, 6999, 699924.
4. A.Vembris, M. Rutkis, E. Laizane, Effect of corona poling and thermo cycling sequence on NLO properties of the guest-host system, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2008, 485, 873 – 880.
5. M.Rutkis, A.Jurgis, V.Kampars, A.Vembris, A.Tokmakovs, V.Kokars, Optimizing the second order NLO performance of the host – guest polymer systems by tailoring the chromophore structure, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2008, 485, 903 – 914.
6. M.Rutkis, A.Jurgis, V.Kampars, A.Vembris, A.Tokmakovs, V.Kokars, Toward device applicable second order NLO polymer materials: definition of the chromophore figure of merit, *Journal of Physics, Conference Series*, 2007, 93, doi:10.1088/1742-6596/93/1/012028
7. Aivars Vembris, Martins Rutkis, Vismants Zauls, Elina Laizane, Stability of the functional NLO polymers - optical induced de- poling of the DMABI molecules in sPMMA matrix, *Thin Solid Films*, 2008, 516(24), 8937-8943.
8. M.A.Rutkis, A.Vembris, V.Zauls, A.Tokmakovs, E.Fonavs, A.Jurgis, V.Kampars, Novel second-order nonlinear optical polymer materials containing indandione derivatives as chromophores, *SPIE Proceedings, Organic optoelectronics and photonics*, Eds. P.L.Heremans, M.Muccini, A.Meulenkamp, 2006, 6192, 6192Q.
9. M.Rutkis, A.Vembris, V.Zauls, A.Tokmakovs, E.Fonavs, Non-linear optical properties of polymer systems with poled indandione derivatives as chromophore, *Nonlinear optics, quantum optics*, 2007, 37(1/3), 31-42.

10. A.Vembris, A.Apostoluk, M.Rutkis, A.Tokmakov, I.Muzikante, S.Dabos-Seignon, J-M.Nunzi, All optical poling study the DMABI molecule in a polymer matrix, *SPIE Proceedings*, 2005, 5946, 186-191.
11. A.Tokmakov, A.Vembris, A.Jurgis, I.Muzikante, O.Neilands, Optically induced degradation of some betaine dyes, *SPIE Proceedings, Advanced Optical Materials*, 2003, 5122, 241-246.

KONFERENČU TĒZES

1. A.Vembris, S.Popova, K.Pudzis, I.Muzikante, Electrical and optical properties of glass forming indan-1,3-dione pyran derivatives, *International Young Scientist Conference "Developments in Optics and Communications 2012"*, Riga, Latvia, April 12-14, 2012, Abstracts, p. 100
2. A.Vembris, I.Muzikante, R.Karpicz, V.Gulbinas, E.Zarins, V.Kokars, Red stimulated emission from glass forming organic compounds, *European Conference on Organised Films ECOF-12*, July 17-20, 2011, Sheffield, UK, Abstracts, p. 104
3. A.Vembris, I.Muzikante, R.Karpicz, V.Gulbinas, Stimulated emission from original glass forming organic compounds, *12th International Conference „Electronic and Related Properties of Organic Systems ERPOS-12"*, July 10-13, Vilnius, Lithuania, Book of Abstracts, p.60
4. A.Vembris, I.Muzikante, R.Karpicz, V.Gulbinas, S.Jursenas, A.Masojedovas, Luminescence properties of styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment containing derivatives, *12th International Conference „Electronic and Related Properties of Organic Systems ERPOS-12"*, July 10-13, 2011, Vilnius, Lithuania, Abstracts, p.61
5. A.Vembris, I.Muzikante, R.Karpicz, V.Gulbinas, Fluorescence characteristics of styryl-4H-pyran-4-ylidene fragment containing derivatives, *International Conference on Functional materials and Nanotechnologies FM&NT 2011*, April 5 – 8, 2011, Riga, Latvia, Book of Abstracts, p 107
6. A.Vembris, I.Muzikante, R.Karpicz, V.Gulbinas, Pastiprinātā spontānā emisija sarkani luminiscējošās oriģinālās organiskās vielās (Red amplified spontaneous emission in original; organic compounds), *LU CFI 27. zinātniskā konference*, Rīga, 2011.gada 14.-16.februāris, *27th Scientific Conference of the Institute of Solid State Physics, University of Latvia*, February 14-16, 2011, Abstracts, p.89
7. A.Vembris, M.Porozovs, I.Muzikante, V.Kokars, E.Zarins, Original amorphous red electroluminescence materials, *10th Baltic Polymer Symposium*, September 8-11, 2010, Palanga, Lithuania, Abstracts. p 50
8. A. Vembris, M. Porozovs, I. Muzikante, V. Kokars, E. Zarins, Novel amorphous red electroluminescence material based on indan-1,3-dione pyran, *9th*

International Conference on Global Research and Education INTER-ACADEMIA 2010, August 9-12, 2010, Riga, Latvia

9. A. Vembris, M. Porozovs, I. Muzikante, V. Kokars, E. Zarins, Indan-1,3-dione pyran derivatives as an amorphous red electroluminescence material, *SPIE Optics & Photonics*, August 1-5, 2010. San Diego, USA, CD
10. A.Vembris, M.Porozovs, I.Muzikante, V.Kokars, E.Zarins, Novel amorphous red electroluminescence material based on indan-1,3-dione pyran, *International Young Scientist Conference "Developments in Optics and Communications 2010"*, Riga, Latvia, April 23-25, 2010, Book of abstracts, p. 71

PATEICĪBA

Izsaku pateicību manam tagadējam darba vadītājam, Dr.phys. Mārīņam Rutkim, kurš uzņēmās vadīt darbu pēc nelaimīgiem notikumiem un vērtīgām sarunām, pēc kurām šis darbs palika vēl labāks.

Pateicība Elmāram Zariņam un Prof. Valdim Kokaram par oriģinālām piraniliden fragmentu saturošām vielām.

Pateicība lietuviešu kolēģiem Prof. Vidmantas Gulbinas, Prof. Saulius Jursenas un Dr.phys. Renata Karpicz par doto iespēju veikt fotoluminiscences kinētikas mērījumus un par fotoluminiscences kvantu iznākuma, kā arī ierosināto stāvokļu absorbcijas mērījumiem.

Paldies Kristālu un optoelektrisko materiālu nodaļai, it īpaši, Dr.phys. Jeļenai Butikovai par iespēju izmantot Nd:YAG lāzeru un Virsmas fizikas laboratorijai par iespēju izmantot optisko mikroskopu.

Atzinība Organisko Materiālu laboratorijas kolēģiem: Jānim Latvelim, Kasparam Pudžam, Raitim Gržibovskim un Andrejam Tokmakovam, kuri palīdzēja tapt šim pētījumam.

Vislielākā pateicība manai sievai Elīnai par morālo atbalstu.

Pateicība par finansiālu atbalstu šī darba tapšanā un rezultātu prezentēšanā



EIROPAS SAVIENĪBA



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



SPIE®

IMIS