

LATVIJAS UNIVERSITĀTE



AIVARS VEMBRIS

**PIRANILIDEN FRAGMENTU SATUROŠU KRĀSVIELU
OPTISKĀS UN OPTOELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS**

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2012

Latvijas Universitāte
Cietvielu fizikas institūts

Aivars Vembris

PIRANILIDEN FRAGMENTU SATUROŠU KRĀSVIELU
OPTISKĀS UN OPTOELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS

Promocijas darba kopsavilkums

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē
Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2012

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes

Cietvielu fizikas institūtā

laika posmā no 2008. gada līdz 2012. gadam

Promocijas darbs tapis ar Eiropas Sociālā fons atbalstu:



Eiropas Sociālā fonda projekts "Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē" Nr.2009/0138/IDP/1.1.2.1.2./09/TPIA/VIAA/004

Darbs sastāv no ievada, trīs nodaļām, darba secinājumiem un aizstāvamām tēzēm, literatūras saraksta

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, cietvielu fizikas apakšnozarē

Darba zinātniskie vadītāji: Dr. habil. phys. Inga Muzikante, vadošā pētniece, Cietvielu Fizikas institūts, Latvijas Universitāte

Dr. phys. Mārtiņš Rutkis, vadošais pētnieks, Cietvielu Fizikas institūts, Latvijas Universitāte

Darba recenzenti:

- 1) Dr. habil. phys. Donāts Millers, vadošais pētnieks, Cietvielu Fizikas institūts, Latvijas Universitāte;
- 2) Dr. habil. phys. Andris Ozols, profesors, Rīgas Tehniskā Universitāte;
- 3) Dr. habil. phys. Leonas Valkūnas, profesors, Viļņas Universitāte.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2012. gada. 30. novembrī, pulksten 15:00, Ķengaraga ielā 8, konferenču zālē.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs Dr. habil. phys. Prof. Ivars Tāle
padomes sekretāre Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2012

© Aivars Vembris, 2012

Anotācija

Promocijas darbs ir par oriģināliem piraniliden fragmentu saturošiem organiskajiem savienojumiem, kuri pateicoties tritiloksietil grupai spēj veidot 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 pierādīts, ka tritiloksietil grupām ir maza ietekme uz elektronu pārejām pētītajās molekulās. Tai pašā laikā šī grupas efektīvi ekranē molekulas hromoforo daļu no apkārtējās vides, tādējādi nodrošinot iespēju novērot fotoluminiscenci neatšķaidītās plānā kārtiņās (kārtiņas, kuras sastāv tikai no pētāmām vielām). Izpētot plāno kārtiņu un šķīdumu fotoluminiscences spektrus, tika konstatēts, ka molekulām ar divām donorām grupām raksturīga papildus josla garo viļņu pusē. Tā rodas no labi aizsargāta ierosināta stāvokļa, ar kuru saistīta mazāk varbūtīga gaismas izstarojoša elektronu pāreja. Darbā tika novērota pastiprinātā spontānā emisija neatšķaidītās plānās kārtiņās. 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 4-dicianometilēn-2-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-6-metil-4H-pirāns, salīdzinot ar tādā pašā polimērā iekļautām 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 pētījumi parādīja, ka šie savienojumi neatšķaidītās plānās kārtiņās nav perspektīvi organiskajās gaismu emitējošās diodēs mazās fotoluminiscences kvantu iznākuma un papildus lādiņnesēju lāmatu līmeņu dēļ.

Saturs

ANOTĀCIJA	3
SATURS	4
IEVADS	6
DARBA MOTIVĀCIJA	6
DARBA MĒRĶIS UN UZDEVUMI	7
AUTORA IEGULDĪJUMS.....	7
DARBA ZINĀTNISKĀ NOVITĀTE	7
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	9
1.1. PIRANILIDEN FRAGMENTU SATUROŠAS ORGANISKĀS MOLEKULAS... 9	
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	12
2.1. PĒTĀMIE PARAUGI	12
2.1.1. <i>Paraugi optiskiem mērījumiem</i>	<i>12</i>
2.1.2. <i>Paraugi elektriskiem mērījumiem</i>	<i>12</i>
2.1.3. <i>Paraugi elektroluminiscences pētījumiem</i>	<i>12</i>
2.2. MĒRIEKĀRTAS UN MĒRĪŠANAS METODIKAS	12
2.2.1. <i>Plānas kārtiņas morfoloģijas raksturošana</i>	<i>12</i>
2.2.2. <i>Fotoluminiscences raksturlielumu noteikšanas iekārtas.....</i>	<i>13</i>
2.2.3. <i>Ierosināto stāvokļu absorbcijas pētījumu iekārta</i>	<i>13</i>
2.2.4. <i>Pastiprinātās spontānās emisijas mērīšanas iekārta</i>	<i>13</i>
2.2.5. <i>Voltampēru raksturlieknes un lādiņnesēju lamatu līmeņu noteikšanas mēriekārta</i>	<i>14</i>
2.2.6. <i>Elektroluminiscences mērīšanas iekārta.....</i>	<i>14</i>
3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA	15
3.1. OPTISKO ĪPAŠĪBU ATKARĪBA NO MOLEKULU STRUKTŪRAS	15
3.1.1. <i>Oriģinālas piraniliden fragmentu saturošas organiskās molekulas</i>	<i>15</i>
3.1.2. <i>Tritiloksietil grupas ietekme uz elektronu optiskām pārejām molekulā.....</i>	<i>16</i>
3.1.3. <i>Šķīdumu un amorfo plāno kārtiņu absorbcijas un fotoluminiscences īpašības.....</i>	<i>18</i>
3.1.4. <i>Fotoluminiscences kvantu iznākums</i>	<i>22</i>
3.1.5. <i>Fotoluminiscences kinētika.....</i>	<i>23</i>
3.2. PASTIPRINĀTĀS SPONTĀNĀS EMISIJAS ĪPAŠĪBAS	25
3.2.1. <i>Ierosināto stāvokļu absorbcija.....</i>	<i>25</i>
3.2.2. <i>Neatšķaidītu pētāmo vielu amorfo plāno kārtiņu pastiprinātā spontānā emisija.....</i>	<i>26</i>

3.2.3. <i>Pastiprinātās spontānās emisijas īpašības un to saistība ar optiskām īpašībām DWK-1 un DWK-2 savienojumiem polimēra matricā</i>	28
3.3. ELEKTROLUMINISCENCE UN ELEKTRISKĀS ĪPAŠĪBAS ZWK-1 UN ZWK-2 VIELĀM.....	32
3.3.1. <i>Elektroluminiscences īpašības</i>	32
3.3.2. <i>Lādiņnesēju lamatu līmeņi plānās kārtiņās</i>	34
SECINĀJUMI	37
AIZSTĀVAMĀS TĒZES	38
LITERATŪRAS SARAKSTS	39
AUTORA PUBLIKĀCIJU SARAKSTS	43
AR DARBA TĒZĒM SAISTĪTĀS PUBLIKĀCIJAS.....	43
ĪESNIEGTA GRĀMATAS NODAĻA, KURA SAISTĪTA AR DARBA TĒZĒM.....	43
CITAS PUBLIKĀCIJAS.....	43
KONFERENČU TĒZES	44
PATEICĪBA	46

Ievads

Darba motivācija

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

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 elektroluminiscētās īpašības.

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.

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 donorām grupām. Kā arī dots šīs joslas parādīšanās iespējamais skaidrojums.

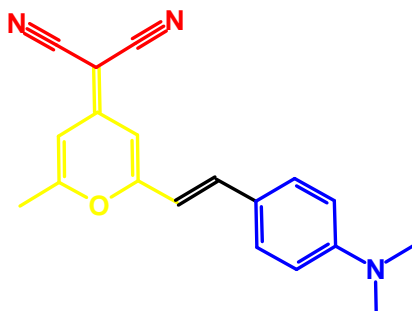
Pirmo reizi novērota pastiprinātā spontānā emisija plānās kārtiņās, kuras sastāv tikai no piraniliden fragmentu saturošiem savienojumiem. Iejaucot pētāmās molekulas polimērā, tika iegūta viesu – saimnieka (angļu val. – guest-host) sistēma, kurai raksturīga par kārtu zemāka pastiprinātās spontānās emisijas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

1. Literatūras apskats

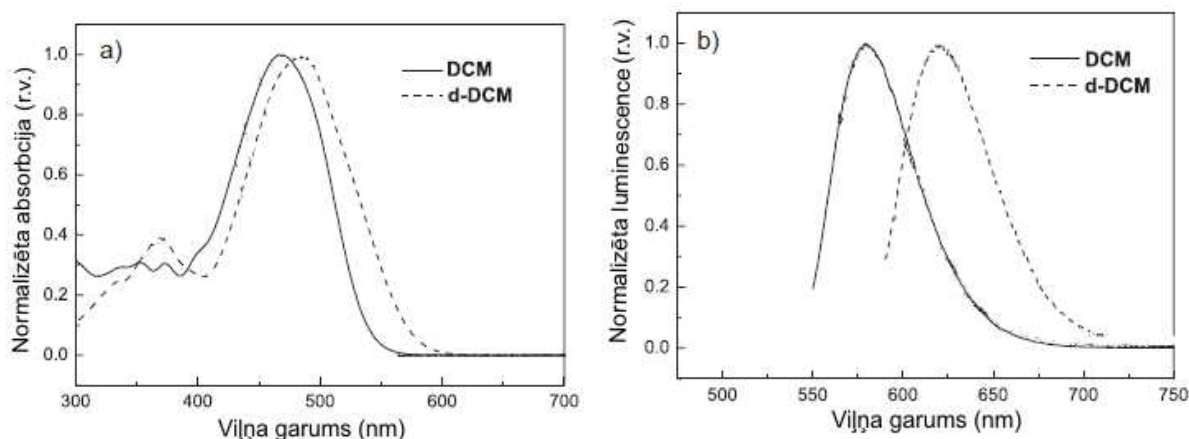
1.1. Piraniliden fragmentu saturošas organiskās molekulas

Viena no plašāk izpētītām un pielietotām piraniliden fragmentu saturošu organiskām molekulām ir 4-dicianometilēn-2-metil-6-(4-N,N-dimetilaminostiril)-4H pirāns (**DCM**) [10–14]. Molekula sastāv no elektronu akceptorās un donorās grupas, kuru saista konjugēts tiltiņš, pa kuru notiek elektronu pārnese. Malononitril grupa ir elektronu akceptors un dimetilaminil grupa ir elektronu donorā grupa (skat. 1.1. attēlu).



1.1. attēls. DCM molekula. Malononitril grupa sarkanā krāsā, piraniliden fragments dzeltenā krāsā, dimetilaminil grupa zilā krāsā.

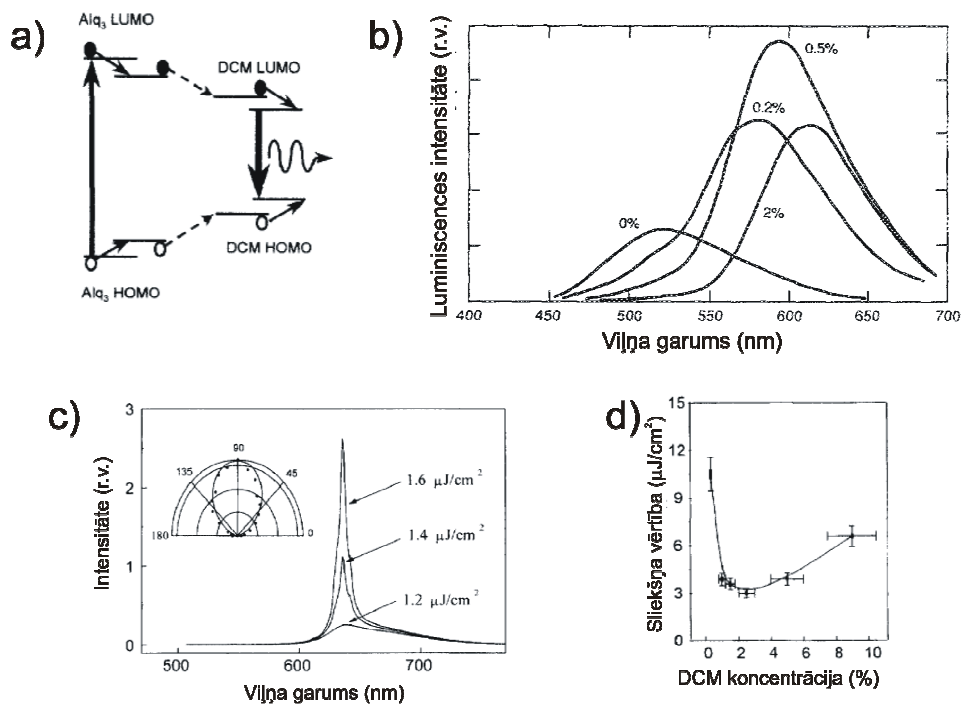
Šīs vielas absorbcijas maksimums dihlormetānā ir pie 470 nm un fotoluminiscences maksimums pie 580 nm (skat. 1.2. a un b attēlu). Viens no



1.2. attēls. a) Absorbcijas un b) fotoluminiscences spektri **DCM un d-DCM** vielām dihlormetānā. Grafiki no avotiem [15] pielāgoti darbam.

Šīs vielas pastiprinātās pētīšanas iemesliem ir liels fotoluminiscences kvantu iznākums šķīdumā. Dimetilsulfoksīdā tas var sasniegt 0,8 [16]. Šis savienojums tiek izmantots gan kā elektroluminiscējošs, gan krāsvielu lāzeros kā aktīvais materiāls. Vienīgais iespējamais veids plānu kārtiņu iegūšanai šim savienojumam un arī pārējiem šajā nodaļā pieminētām vielām ir termiskā sublimēšana vakuumā. Fotoluminiscenci nevar novērot tīrā sublimētā **DCM** kārtiņā [14] lielās mijiedarbības starp molekulām dēļ, t. sk. ierosināto stāvokļu

mijiedarbība, kas dzēš luminiscenci [17], [18]. Šīs problēmas novēršanai vielu parasti iejauc citā vielā, ko sauc par matricu, tādējādi izveidojot cieto šķīdumu. Enerģijas līmeņu saderības dēļ daudzos gadījumos par matricu izvēlas alumīnija tri-(8-hidroksi-hinolīns) (Alq_3) [19–21] (skat. 1.3. a attēlu).



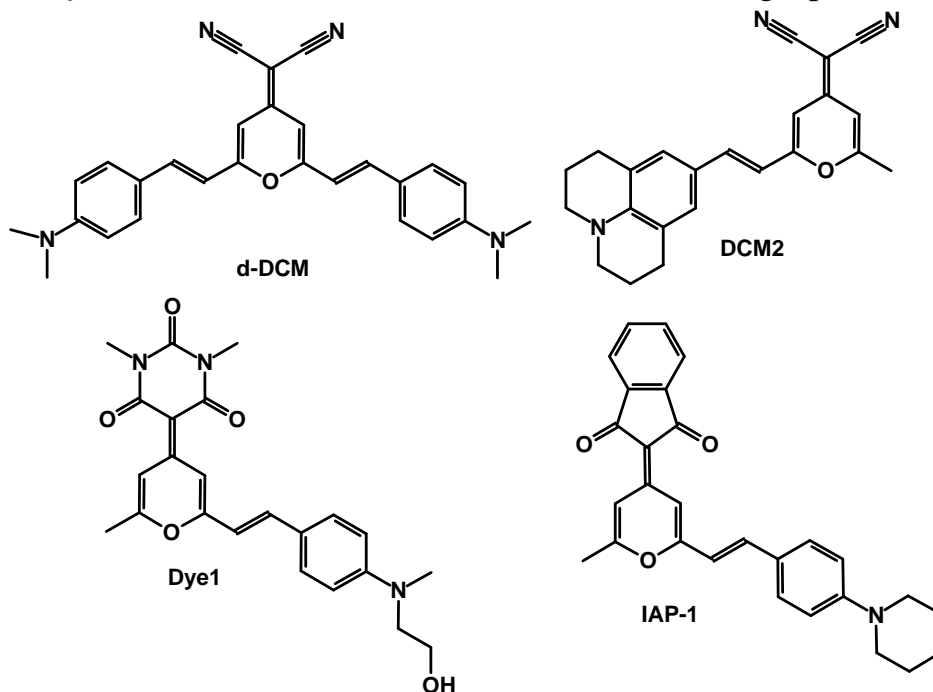
1.3. attēls. a) enerģijas pārnese no Alq_3 uz DCM molekulu [22], b) fotoluminiscences spektrs pie dažādām DCM molekulu koncentrācijām Alq_3 matricā [14], c) pastiprinātā spontānā emisija $\text{DCM}:\text{Alq}_3$ sistēmā [22], d) sliekšņa vērtība pastiprinātai spontānai emisijai $\text{DCM}:\text{Alq}_3$ sistēmā pie dažādām DCM molekulu koncentrācijām [22].

$\text{DCM}:\text{Alq}_3$ kārtiņa tiek izmantota gaismu emitējošās diodēs, kā elektroluminiscējošais slānis. Atkarībā no DCM vielas procentuālā sastāva Alq_3 matricā fotoluminiscences spektrs pāriet no Alq_3 luminiscētās zaļās uz DCM luminiscēto sarkano gaismu (skat. 1.3. b attēlu). Tāda pati sakarība ir novērojama elektroluminiscencē. Pie lielākas DCM koncentrācijas gaismas intensitāte sāk kristies, tas apgrūtina iegūt augstas efektivitātes diodi, kurai būtu tīri sarkana gaisma [14].

Efektīgai lāzera aktīvai videi arī izmanto $\text{DCM}:\text{Alq}_3$ sistēmu. Palielinot uz paraugu krītošās lāzera starojuma impulsa enerģiju, autori redzēja asa pīķa rašanos uz luminiscences joslas (skat. 1.3. c attēlu). Veicot mērījumus atkarībā no DCM koncentrācijas Alq_3 matricā, viņi ieguva, ka mazākā sliekšņa vērtība ($3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) ir pie 2 svara procentiem (skat. 1.3. d attēlu) [22].

Daudz darbu ir veltīti DCM vielas uzlabošanai un 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. 1.4. attēlu) [23]. Šīs vielas absorbcijas un luminiscences spektrs ir nobīdīts uz spektra sarkano pusi (skat. 1.2. a un b attēlu). 4-dicianometilen-2-metil-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[i]hinolizīn-9-il)etenil]-4H-pirāns (**DCM2**) (skat. 1.4. 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 un tai ir augstāks fotoluminiscences kvantu iznākumu nekā **d-DCM** [24]. Ar līdzīgu ideju tika mainīta elektronu akceptorā daļā. Dažos gadījumos par akceptoru daļu tika izvēlēta barbitur skābe vai indandionil grupa [25][26].



1.4. attēls. Piraniliden fragmentu saturošu molekulu struktūrformulas [23–26]

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 kārtniņās, tad arī cietos šķīdumos šī varbūtība varētu būt mazāka nekā šajā nodaļā apskatītiem savienojumiem.

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

2. Eksperimentālā daļa

2.1. Pētāmie paraugi

2.1.1. *Paraugi optiskiem mērījumiem*

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

Lielākā daļa šķīdumu tika pagatavoti, izmantojot dihlormetānu. Vienā gadījumā tika izmantots dimetilsulfoksīds. Tipiski vielas koncentrācija šķīdinātājā bija 10^{-5} mol/l. Mērījumu veikšanai, šķīdumu iepildīja fotoluminiscences mērījumiem paredzētā kvarca kivetē ar optisko ceļu 1 cm.

Plānās kārtiņas tika pagatavotas ar „Laureal” 650 sērijas rotējošā diska iekārtu no dihlormetāna šķīduma uz kvarca stikla biežumā no 300 nm līdz 400 nm. Darbā tika pagatavotas neatšķaidītas plānas kārtiņas (sastāv tikai no pētītām vielām) un viesu – saimnieka sistēmas, kur pētāmās vielas (viesis) bija 0,1; 1; 3; 5; 10 svara procenti (sv%) polimērā (saimnieks).

2.1.2. *Paraugi elektriskiem mērījumiem*

Elektriskiem mērījumiem tika veidota sendviča tipa paraugi, kur pētāmā viela atradās starp diviem elektrodiem. Par pamatni izmantoju indija+alvas oksīda pārklātu stiklu (ITO stiklu). Pētāmā viela tika uzklāta no dihlormetāna šķīduma ar rotējošā diska metodi, pēc kura tika uzests alumīnijs ar termiskās sublimēšanas metodi vakuumā (EDWARD AUTO 360). Parauga struktūra bija ITO/Organiskā viela (500 nm)/Al (100 nm).

2.1.3. *Paraugi elektroluminiscences pētījumiem*

Elektroluminiscences mērījumiem par pamatni tika izmantots ITO stikls uz kura secīgi tika uzests polietilēnadioksitriofēns: polistirēnsulfonāts (**PEDOT:PSS**) un dihlormetāna šķīdums ar pētāmām vielām ar rotējošā diska metodi. Lai uzestu litija fluorīda (LiF) un alumīnija kārtiņas tika izmantota termiskā sublimēšana vakuumā. Izveidotā parauga beigu struktūra bija ITO/**PEDOT:PSS**(40nm)/organiskā viela(x nm)/LiF(1nm)/Al(100nm).

2.2. Mēriekārtas un mērīšanas metodikas

2.2.1. *Plānas kārtiņas morfoloģijas raksturošana*

Izveidoto paraugu morfoloģija tika noteikta ar augstas izšķiršanas spējas mikroskopu “Nikon Eclipse L150”. Kā arī biežumi izmērīti ar profilometru Veeco „Dektak 150”.

2.2.2. Fotoluminiscences raksturlielumu noteikšanas iekārtas

Fotoluminiscences spektrs tika izmērīts ar divām iekārtām. Vienā mērījumu sērijā fotoluminiscences reģistrēšanai, tika izmantots Ocean Optics HR4000 spektrometrs. Par ierosmes avotu izmantojot 405 nm nepārtrauktā starojuma diodes lāzeru.

Otrajā sērijā bija mērīts fotoluminiscences spektrs un kvantu iznākums. 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. Fotoluminiscence tika ierosināta ar 517 nm viļņu garumu. Fotoluminiscences kvantu iznākumu noteica lietuviešu kolēģi no Viļņas Universitātes prof. Saulius Juršenas vadībā.

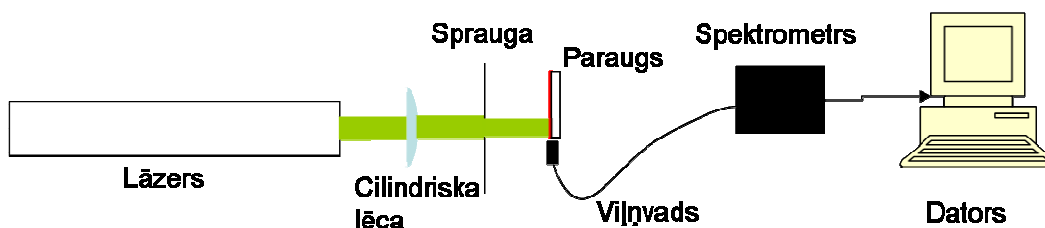
Fotoluminiscences dzišanas kinētika tika mērīta ar iekārtu „Edinburgh Instruments Fluorescence Spectrometer F900”. Ierosmes avots ir pusvadītāju lāzera diode Edinburgh EPL-375. Lāzers emitē gaismu ar viļņa garumu 375 nm, atkārtotāns frekvenci 10MHz un impulsa garums 50 ps.

2.2.3. Ierosināto stāvokļu absorbcijas pētījumu iekārta

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 atkārtotāns 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. Šos eksperimentus veica Dr. Phys. Renata Karpic.

2.2.4. Pastiprinātās spontānās emisijas mērīšanas iekārta

Pašbūvētā pastiprinātās spontānās emisijas mērīšanas iekārtas shēma ir parādīta 2.1. attēlā. Ierosmes viļņa garums bija 532 nm, kura avots Ekspla SL

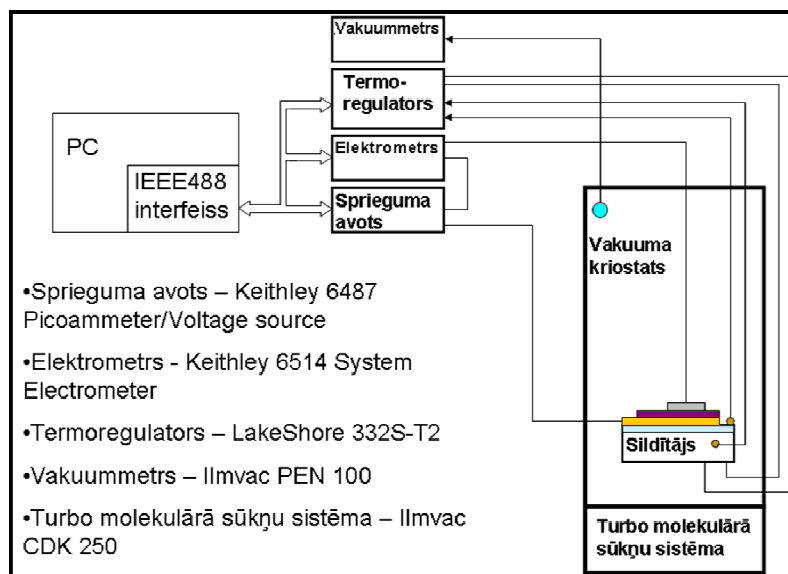


2.1. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas mērīšanas shēma

312 Nd:YAG impulsa lāzers. Impulsa garums ir 150 ps ar atkārtotāns frekvenci 10Hz. Emisijas spektrs tika mērīts ar Ocean Optics HR4000 spektrometru. Iegūtais spektrs tika reģistrēts ar datoru. Emisijas spektrs tika iegūts pie dažādām ierosmes lāzera jaudām, kuras tika nolasītas pirms katra mērījuma ar termisko jaudas sensoru 3A un jaudas mērītāju Ophir „Laserstar”.

2.2.5. Voltampēru raksturlīknes un lādiņnesēju lamatu līmeņu noteikšanas mēriekārta

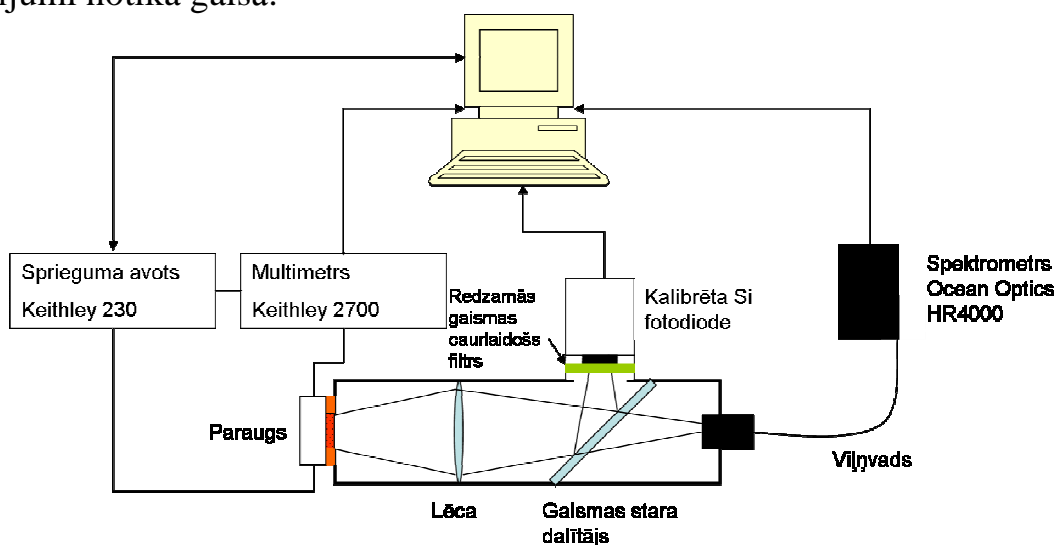
Voltampēru raksturlīknes tika uzņemtas telpas lādiņu ierobežotās strāvas režīmā un lādiņnesēju lamatu līmeņi tika noteikti ar temperatūras modulēto telpas lādiņu ierobežoto strāvu metodi (TM TLIS). Visi mērījumi (skat. 2.2. attēlu) tika veikti vakuuma kriogēnā sistēmā pie spiediena $9 \cdot 10^{-9}$ Bar. TM TLIS metodes nodrošināšanai paraugs tika dzesēts un sildīts 15°K robežās no 235°K līdz 250°K .



2.2. attēls. Voltampēru raksturlīknes un aktivācijas enerģijas mēriekārtas blokshēma [27]

2.2.6. Elektroluminiscences mērīšanas iekārta

Elektroluminiscences mērīšanas iekārta ir pašbūvēta, kura tapusi šī darba ietvaros. Mērījumu shēma ir parādīta 2.3. attālā. Elektroluminiscences mērījumi notika gaisā.



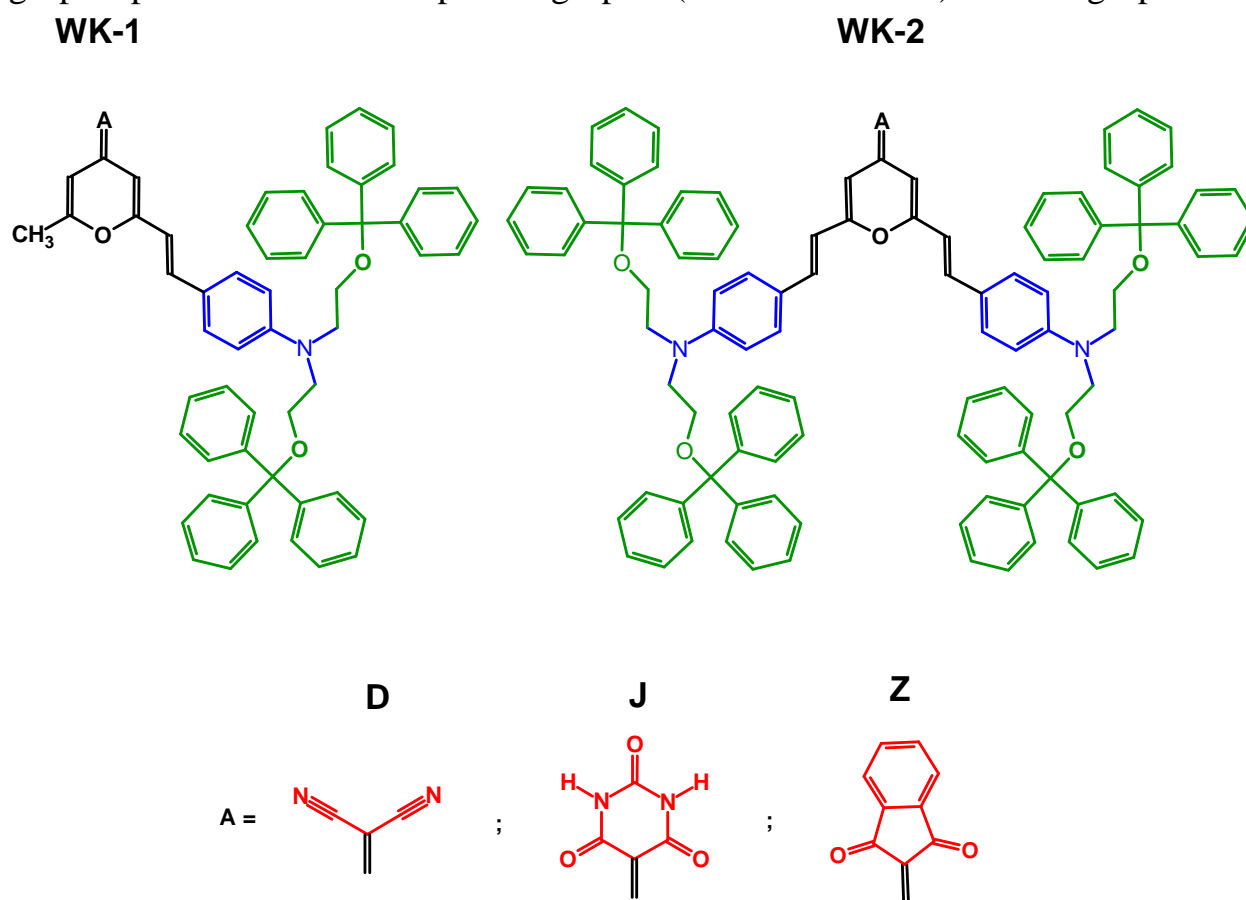
2.3. attēls. Elektroluminiscences mērīšanas iekārtas shēma

3. Rezultāti un diskusija

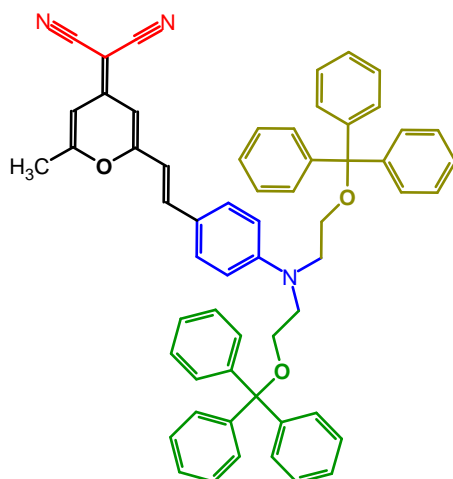
3.1. Optisko īpašību atkarība no molekulu struktūras

3.1.1. *Oriģinālas piraniliden fragmentu saturošas organiskās molekulas*

Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultātē, prof. Valda Kokara vadība, tika uzsintezēti seši piraniliden atvasinājumi, kuri plānās kārtiņās veido amorfo struktūru. Tās var sadalīt trīs grupās pēc elektronu akceptorās grupas (skat. 3.1. attēlu). Katrā grupā ir



3.1. attēls. Amorfu struktūru veidojošie savienojumi. Savienojuma saīsinājums veidojas pēc izvēlētās akceptorās grupas. Sarkans – elektronu akceptorā grupa, zils – elektronu donorā grupa, zaļš - telpiskās tritiloksietil grupas. Vielu pilnie nosaukumi minēti tekstā. savienojumi ar vienu vai divām elektronu donorām grupām. 4-dicianometilēn-2-(N,N-ditritiloksietilaminostiril)-6-metil-4H-pirāns (**DWK-1**) ir modificēta **DCM** molekula (skat. 1.1. nodaļu), kurai pie slāpekļa esošā butil grupa ir aizvietota ar divām telpiskām tritiloksietil grupām (skat. 3.2. attēlu).



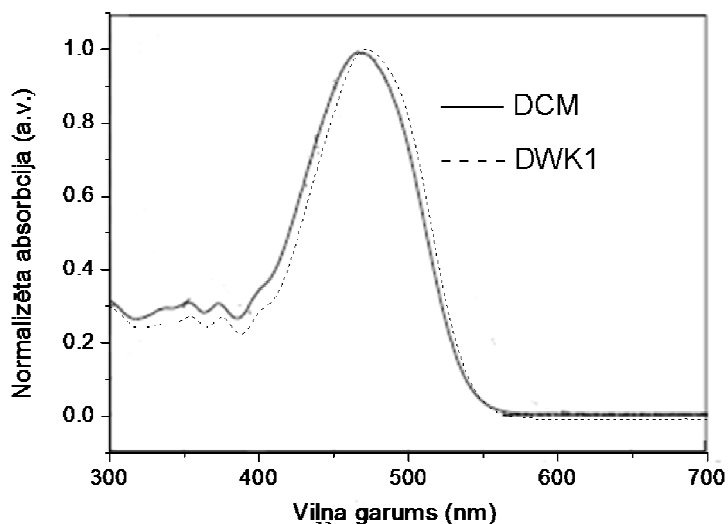
3.2. attēls. Molekula **DWK-1**. Sarkans – elektronu akceptorā grupa, zils – elektronu donorā grupa, zaļš – telpiskās tritiloksietil grupas

Šādas telpiskas grupas ieviešana ļauj molekulām veidot amorfu struktūru plānās kārtiņās, kuras pagatavotas no šķīduma. Tritiloksietil grupa ir visām šajā darbā pētītajām molekulām. Otra molekula ar malononitril kā elektronu akceptoro 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 3.1. attēlā un to sintēze ir aprakstīta [28].

Šo savienojumu stiklošanās temperatūras ir lielākas par 100°C, kušanas temperatūra virs 140°C un sadalīšanās temperatūra virs 260°C [28]. Pagatavoto paraugu optiskās bildes parādīja, ka tajās nav izteiktu kristāliņu un paraugi ir piemēroti optiskiem mērījumiem.

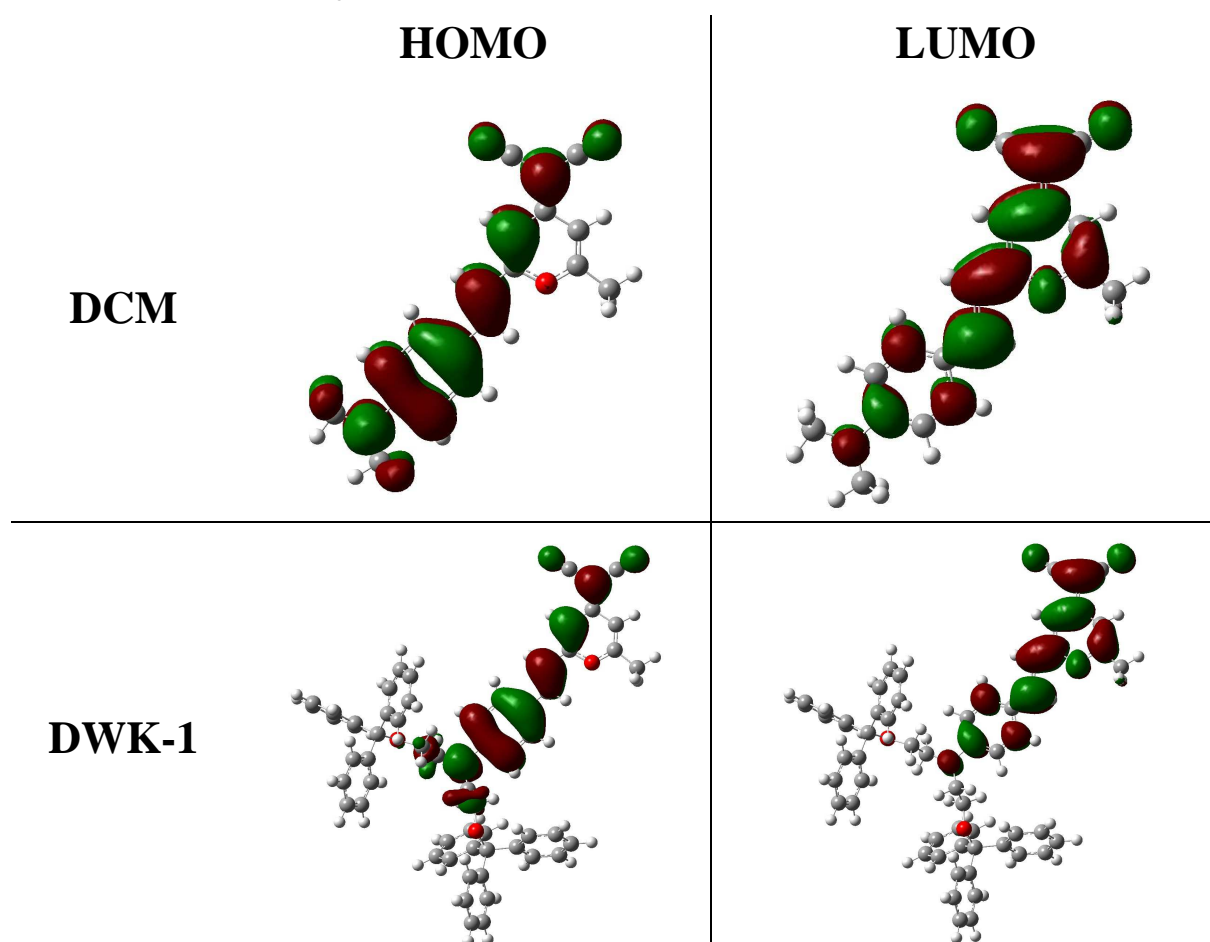
3.1.2. Tritiloksietil grupas ietekme uz elektronu optiskām pārejām molekulā

Telpiskā tritiloksietil grupa, kura kovalenti piesaistīta pie molekulas, palīdz veidot amorfu struktūru plānās kārtiņās. Būtiski ir noskaidro 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 vienu un to pašu aktīvo hromofora fragmentu, vienīgā atšķirība ir tā ka **DWK-1** molekula papildus satur amorfu struktūru veidojošo tritiloksietil grupu. Salīdzinot abu vielu absorbcijas spektrus dihlormetāna šķīdumā (skat. 3.3. attēlu), novēro nenozīmīgu 8 nm maksimuma nobīdi **DWK-1** vielai.



3.3. attēls. DCM [64] un DWK-1 vielu absorbcijas spektrs dihlormetānā

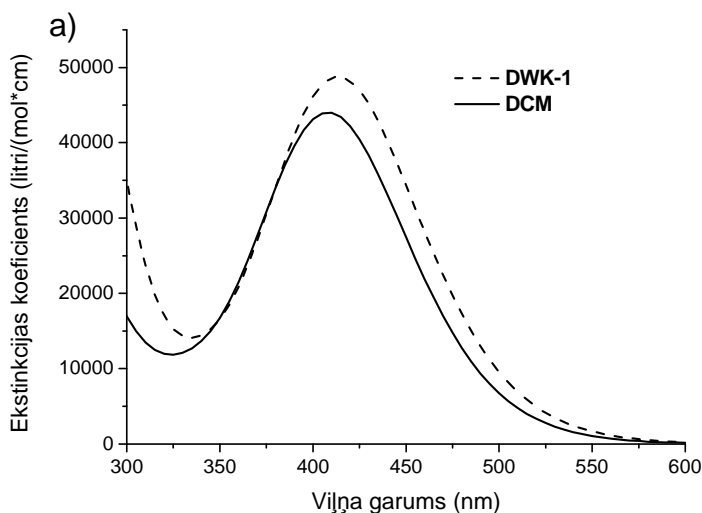
Mazo absorbcijas spektra nobīdi varētu apstiprināt arī kvantu ķīmijas aprēķini, kuri tika veikti ar programmu Gaussian 09W, izmantojot DFT metodi ar hibrīdo B3LYP & 6-31G (p,d) funkcionāli. Vispirms tika veikta molekulu ģeometrijas optimizācija un tam sekojoša elektronisko īpašību modelēšana ar TD DFT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



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

Absorbciju var uzskatīt, kā pāreju no augstākās aizņemtās molekulārās orbitāles (HOMO) uz zemāko neaizņemto molekulāro orbitāli (LUMO) 3.4. attēlā ir parādīts molekulārās orbitāles **DCM** un **DWK-1** molekulām. Neskatoties uz telpisko tritiloksietil 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.

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. 3.5. attēlu).

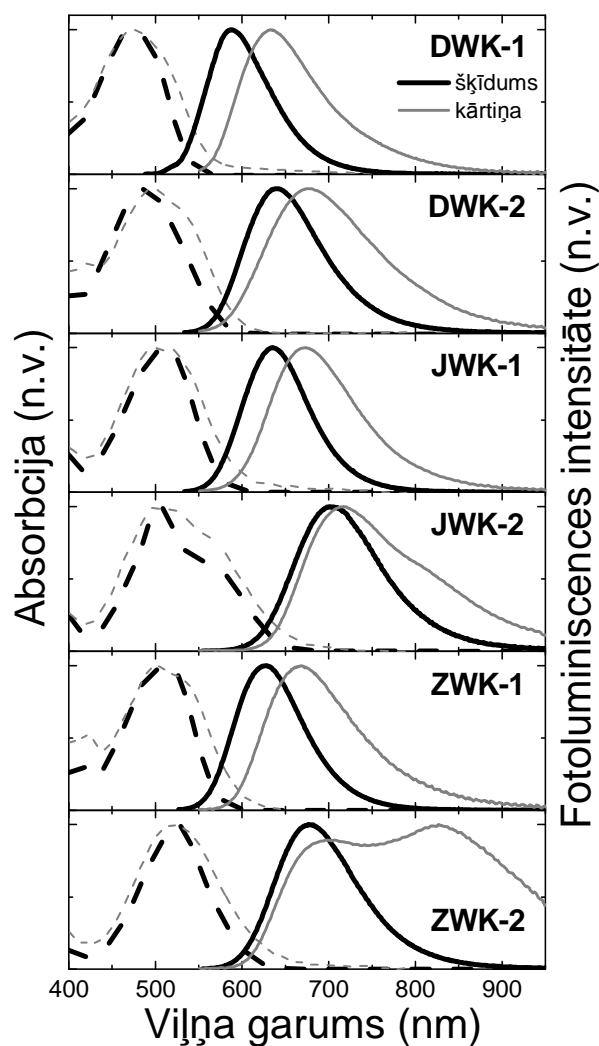


3.5. attēls. Ar TD DFT metodi modelētie **DWK-1** un **DCM** vielu absorbcijas spektri vakuumā.

Mazās nobīdes (<8 nm) var neņemt vērā un uzskatīt, ka tritiloksietil grupa ļoti maz ietekmē elektronu optiskās pārejas molekulā.

3.1.3. Šķīdumu un amorfo plāno kārtiņu absorbcijas un fotoluminiscences īpašības

Pētāmo vielu absorbcijas un luminiscences spektri dihlormetāna šķīdumā un kārtiņā ir parādīti 3.6. attēlā. 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. Dažādas molekulu konfigurācijas varētu būt šo dažādo joslu izcelsme. Vienkāršības labad tiks salīdzināts tikai absorbcijas joslas izteiktākais maksimums. Vielai **ZWK-1** un **JWK-1** absorbcijas maksimums šķīdumā ir nobīdīts par 40 nm uz spektra sarkano pusi, salīdzinot ar vielu **DWK-1**. Absorbcijas spektram ir sarkanā nobīde savienojumiem ar divām elektronu donorām grupām, salīdzinot ar molekulām ar vienu elektronu donoro grupu. 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**. Līdzīga nobīde tika novērota, salīdzinot **d-DCM** (divas elektronu donorās



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

grupas) ar **DCM** (viena elektronu donorā grupa) [23]. Autori sarkano nobīdi izskaidro ar dažādu konjugācijas garumu. 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.

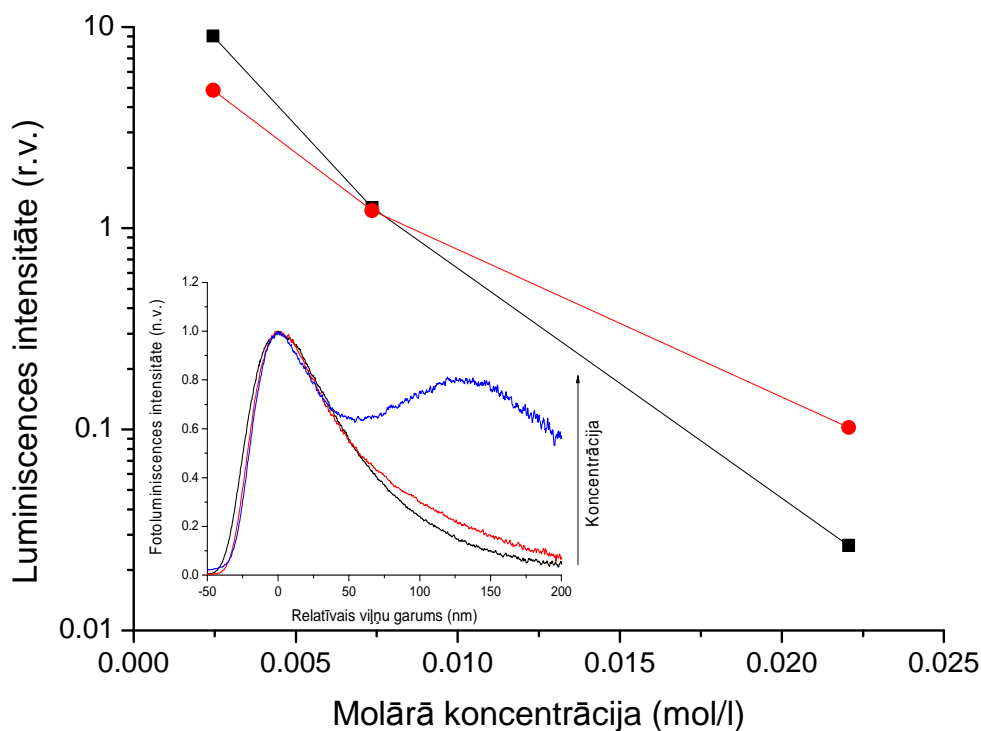
DWK-1 vielai šķīduma fotoluminiscences spektram ir 115 nm liela Stoksa nobīde. Vielu **JWK-1** un **ZWK-1** luminiscences joslas ir līdzīgas kā **DWK-1** ar attiecīgi 124 nm un 113 nm nobīdi uz sarkano pusi ar luminiscences maksimuma viļņa garumu 635 nm un 627 nm. Vielām ar divām donorām grupām var novērot Stoksa nobīdi līdz pat 150 nm.

Neatšķaidītās plānās kārtiņās absorbcijas spektri ir līdzīgi šķīduma spektriem ar neievērojamu absorbcijas maksimuma nobīdi. 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.

Fotoluminiscences 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.

Otrais maksimums nav atkarīgs no apkārtējās vides dielektriskās caurlaidības, jo izvēloties citu šķīdinātāju (dimetilsulfoksīdu) tas neparādās. Kā arī tas nav saistīts ar dimēru veidošanos, jo 1 un 3 sv% **ZWK-2** vielas polimēra kārtiņās var novērot otru mazas intensitātes luminiscences joslu, kura praktiski ir vienāda abām koncentrācijām. Neskatoties uz to šīs joslas parādīšanās ir jābūt saistītam ar molekulu mijiedarbību, jo mazas koncentrācijas šķīdumā to nevar pamanīt, bet plānās kārtiņās, kur attālums starp molekulām ir mazāks, tas ir redzams.

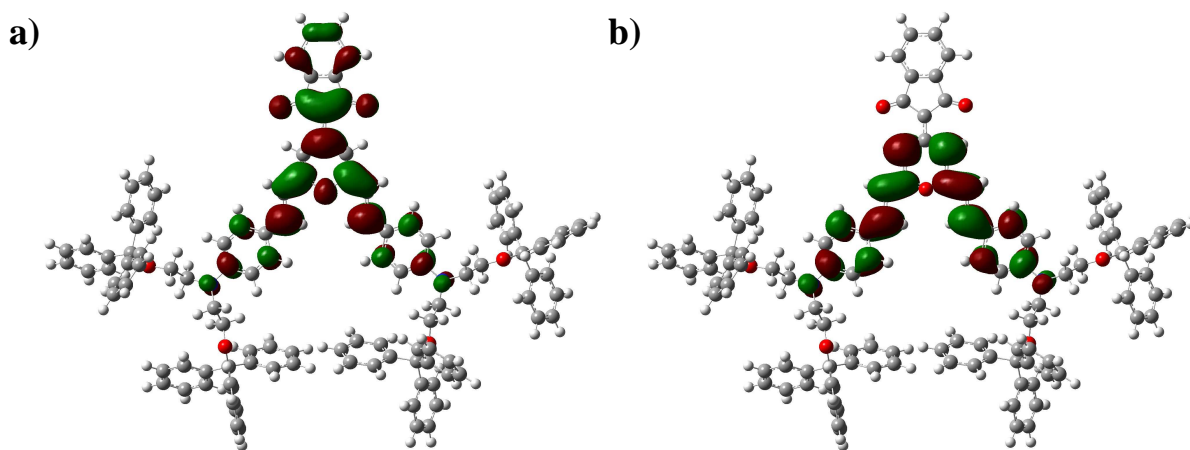
Spēcīgai molekulu mijiedarbībai būtu jāparādās arī šķīdumā, pie lielākas koncentrācijas, kas varētu novest pie otras joslas parādīšanās. Tas tika arī novērots **ZWK-2** vielai dihlormetāna šķīdumā (skat 3.7 ieliktnis attēlu) pie molārās koncentrācijas ($2.2 \cdot 10^{-2}$ mol/l), kas ir par trīs kārtām vairāk nekā iepriekš mērītajiem šķīdumiem. Samazinot vielas daudzumu šķīdinātājā 3 reizes, otrais maksimums ir grūti saredzams, kurš vēl vairāk samazinās šķīdumā ar 9 reizes mazāku koncentrāciju.



3.7. attēls. Īso (melns) un garo (sarkans) viļņu luminiscences relatīvās intensitātes atkarība no **ZWK-2** vielas koncentrācijas dihlormetāna šķīdumā (ieliktnis - dažādu molāro koncentrāciju **ZWK-2** vielas fotoluminiscences spektri dihlormetānā).

Analizējot šos luminiscences spektrus, tika secināts, ka visos trijos gadījumos luminiscences spektrs pietiekoši labi aprakstāms, izmantojot vismaz divas joslas. Tas nozīmē, ka garo viļņu luminiscence novērojama arī mazas koncentrācijas šķīdumā. Katrai joslai tika noteikts tās laukums, kurš raksturo integrālo gaismas intensitāti, ko izstaro šķīdums šajā spektra joslā. Kā redzams 3.7. 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. Tādejādi pie mazām vielas koncentrācijām šķīdumā grūti ieraudzīt garo viļņu luminiscenci, jo tā ir nomākta ar daudz intensīvāko īso viļņu luminiscenci. Savukārt pie lielām koncentrācijām īso viļņu luminiscence tiek dzēsta un ir iespējams ieraudzīt garo viļņu luminiscenci.

Divas luminiscences joslas varētu izskaidrot ar divām elektronu pārejām molekulā, kur viena no tām ir daudz spēcīgāka par otru. Katra pāreja notiek no sava ierosinātā stāvokļa uz pamatstāvokli. Mēs uzskatām, ka tritiloksietil grupa spēj ekranēt ierosinātos stāvokļus, turklāt šī ekranēšana ir labāka ierosinātam stāvoklim, kas dod garo viļņu luminiscenci (skat. 3.8. attēlu).



3.8. attēls. ZWK-2 molekulas ierosināto stāvokļu molekulārās orbitāles a)neaizsargāta, b)aizsargāta

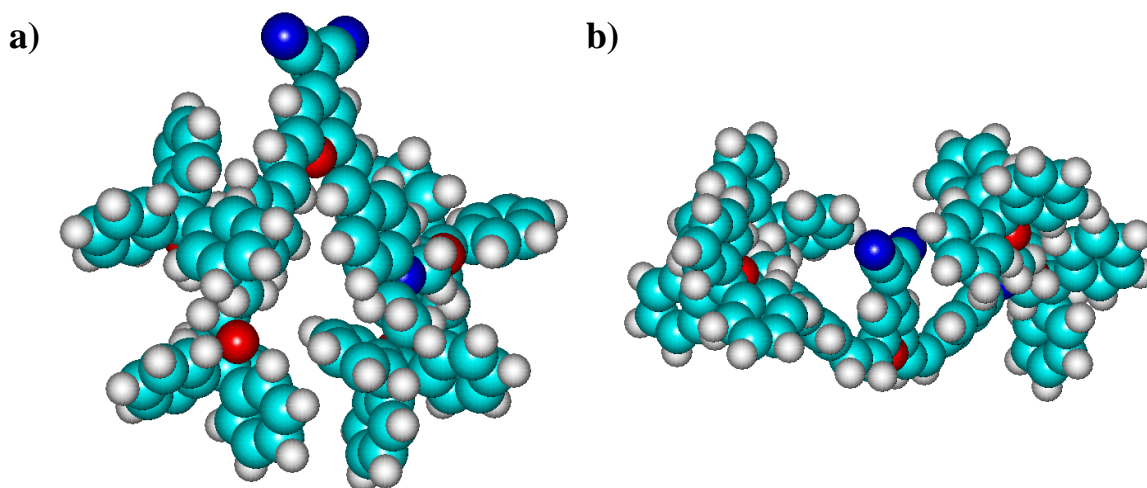
3.1.4. Fotoluminiscences kvantu iznākums

Fotoluminiscences kvantu iznākums visiem savienojumiem šķīdumā un plānā kārtiņās ir apkopots 3-1. tabulā.

3-1. 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 [29]. 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 [23] novēroja pat piecas reizes 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 fenil gredzeni, **DWK-2** molekulu gadījumā, var ekranēt elektronu akceptoro grupu (skat. 3.9. attēlu), tādā veidā aizsargājot molekulu no mijiedarbības ar šķīdinātāju un palielinot fotoluminiscences kvantu iznākumu.



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

Fotoluminiscences kvantu iznākums plānās kārtiņās ir vismaz par kārtu zemāks nekā šķīdumiem. Samazinājums ir saistīts ar mazāku starpmolekulāro attālumu cietā stāvoklī, līdz ar to palielinātu ierosināto stāvokļu mijiedarbību, kas izsauc lielāku skaitu bezistarojuma relaksāciju un tādejādi mazāku luminiscences kvantu iznākumu. Tomēr jāatzīmē, ka **DCM** molekulu veidotā neatšķaidītā plānā kārtiņā vispār līdz šim nav novērota fotoluminiscence spēcīgās starpmolekulārās mijiedarbības dēļ. Tritiloksietil grupas palielina attālumu starp molekulām un samazina starpmolekulāro mijiedarbību, kas dod iespēju novērot pētāmo vielu neatšķaidīto kārtiņu fotoluminiscenci.

3.1.5. Fotoluminiscences kinētika

Fotoluminiscences dzišanas laiks tika mērīts luminiscences maksimuma viļņa garumā. Paraugiem, kuriem bija divi maksimumi, kinētika tika reģistrēta mazāko viļņa garumu maksimumā, tas saistīts ar iekārtas luminiscences reģistrēšanas ierobežojumu lielo viļņu garuma diapazonā. Vieneksponenciāls 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 vieneksponences process. Labāks eksperimenta apraksts bija panākts, ņemot divas eksponentes. Tas nozīmē, ka bez dabīgās luminiscences dzišanas, kura tika novērota šķīdumos, ir vēl viens dzēšanas mehānisms. Tā kā cietvielā starpmolekulārie attālumi ir daudz mazāki, molekulu savstarpējā mijiedarbību ir spēcīgāka. Tas noved pie pastiprinātas ierosināto stāvokļu bezistarojuma dzēšanas. Visu vielu noteiktie dzīves laiki šķīdumā un plānās kārtiņās ir parādīti 3-2. tabulā.

Šķīdumā ievērojamas atšķirības ir novērojamas 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 vairākeksponentu procesu dēļ. 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.

3-2. tabula. Ierosināto stāvokļu dzīves laiks vielām šķīdumā un plānās kārtiņās. τ_s – dzīves laiks šķīdumā, τ_r , τ_{nr} – izstarojuma un bezizstarojuma ierosināto stāvokļu dzīves laiks šķīdumā, τ_{k1} , τ_{k2} – ierosināto stāvokļu dzīves laiks plānās kārtiņās

	Šķīdums			Plāna kārtiņa	
	τ_s	τ_{nr}	τ_r	τ_{k1}	τ_{k2}
DWK-1	1,4	2,1	4,4	1,4	0,3
DWK-2	2,1	3,1	4,9	1,1	0,3
JWK-1	2,3	4,3	4,8	1,5	0,5
JWK-2	2,3	3,4	7,2	0,9	0,3
ZWK-1	2,1	4,6	3,9	1,3	0,4
ZWK-2	2,8	4,6	7,0	0,8	0,2

Analizējot apgriezto lielumu dzīves laikiem, kas ir pārejas ātruma konstante, var secināt par vielas stimulētās emisijas īpašībām. Izstarojuma pārejas ātruma konstante ir tiešā veidā saistīta ar stimulētās emisijas šķērsgrizumu [30]:

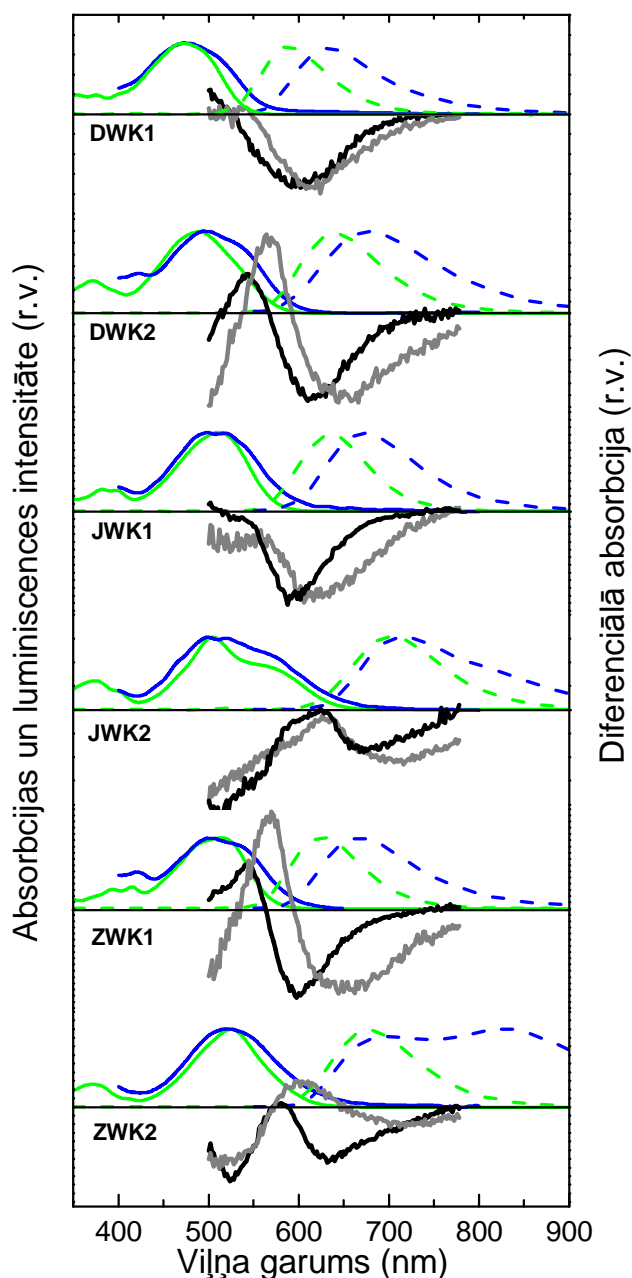
$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{F(\lambda)\lambda^4}{8\pi n^2 c} k_r, \quad \text{3-1}$$

kur $F(\lambda)$ – normalizēts luminiscences spektrs, λ – viļņa garums, n – laušanas koeficients, c – gaismas ātrums, k_r – izstarojuma ierosināto stāvokļu pārejas ātruma konstante. Veicot vielu salīdzinājumu šķīdumā, varētu secināt, ka vielas **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** un **ZWK-1** varētu būt perspektīvas gaismas pastiprināšanai. Daudz būtiskāk ir noskaidrot tās vielas, kuras būtu perspektīvas gaismas pastiprināšanai plānās kārtiņās. Diemžēl kārtiņu fotoluminiscences kinētikas sastāvēja no divām eksponentēm, līdz ar to nebija iespējams pielietot analīzi, kura izmantota šķīdumiem.

3.2. Pastiprinātās spontānās emisijas īpašības

3.2.1. Ierosināto stāvokļu absorbcija

Ierosināto stāvokļu absorbcijas mērījumi varētu dot vairāk informācijas par plāno kārtiņu gaismas pastiprināšanas īpašībām. Diferenciālās absorbcijas spektri, kuri parādīti 3.10. attēlā, tika uzņemti šķīdumiem un plānām kārtiņām



3.10. 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)

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:

$$\Delta A(\lambda) = n^* [(-\sigma(\lambda) - \sigma_{em}(\lambda) + \sigma^*(\lambda))], \quad 3-2$$

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 spektrā šķīdumos un plānās kārtiņās ir minimums spektra rajonā, kur vielām ir luminiscence. Tā kā šajā rajonā pamatstāvokļa absorbcija nav, tad vienīgais iemesls negatīvām vērtībām ir stimulētā emisija. Turklāt pastiprinājuma efektivitāte ir proporcionāla negatīvās diferenciālās absorbcijas intensitātei.

Vielu **JWK-2** un **ZWK-2** plānās kārtiņās stimulētās emisijas josla ir visvājākā. Tas sakrīt ar iepriekš novēroto mazo fotoluminiscences pārejas ātruma konstanti (skat. 3.1.5. nodaļu). Līdz ar to var secināt, ka šie divi savienojumi varētu būt mazāk piemēroti kā aktīvā viela lāzera veidošanai.

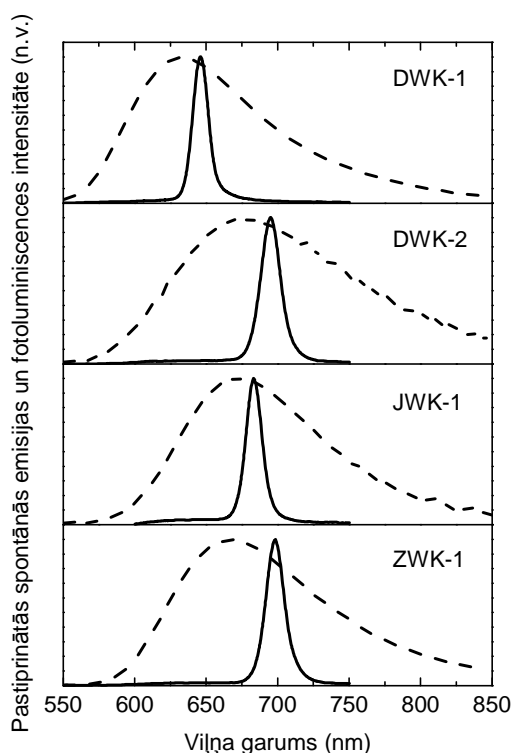
Stimulētās emisijas spektram vajadzētu būt nobīdītam uz sarkano spektra pusi, salīdzinot ar fotoluminiscences spektru. Tas izriet no stimulētās emisijas šķērsriezuma un luminiscences spektra sakarības

$\sigma_{em}(\lambda) \sim F(\lambda)\lambda^4$. 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. Nepieciešamo skaidrojumu varētu dot fotoluminiscences joslas nobīde uz sarkano spektra pusi laikā, ko sauc par ierosināto stāvokļu spektrālo difūziju un kura tika novērota šiem savienojumiem, Tādejādi laikā integrētais luminiscences spektrs ir nobīdīts uz sarkano pusi salīdzinot ar spektru, kurš iegūts 5 ps pēc ierosināšanas. Tādēļ stimulētās emisijas josla diferenciālā absorbcijas spektrā, kura reģistrēta 5 ps pēc ierosināšanas ir nobīdīta uz zilo pusi salīdzinot laikā integrētais luminiscences spektra joslu.

3.2.2. Neatšķaidītu pētāmo vielu amorfo plāno kārtiņu pastiprinātā spontānā emisija

Lai pārbaudītu pētāmo vielu pielietojumu aktīvajai lāzera videi, tika izveidotas plānas kārtiņas uz kvarca stikla. 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.

Pastiprinātās spontānās emisijas pīķa maksimumam ir sarkanā nobīde, salīdzinot ar fotoluminiscences maksimumu, kas parādīta 3.11. attēlā. Nobīde ir 14, 18, 10 un 31 nm attiecīgi **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** un **ZWK-1** vielām.



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

Tas atbilst stimulētās emisijas un fotoluminiscences joslas sakarībai, 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.

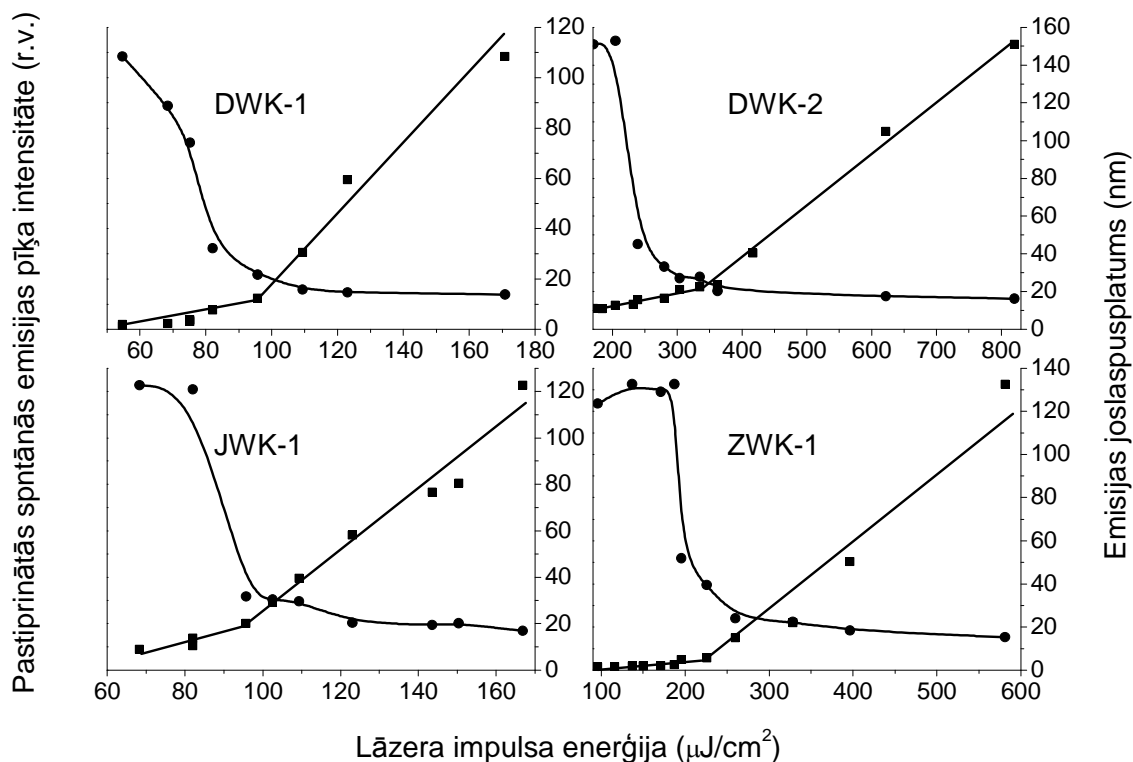
Vēl viens iemesls sarkanai nobīdei ir atrodams vielas absorbcijas īpašībās. Vielas pastiprinājuma koeficientu var izteikt ar sakarību:

$$p_{vid}(\lambda) = ((\sigma_{em}(\lambda) - \sigma^*(\lambda))n^* - \sigma(\lambda)(N - n^*)), \quad 3-3$$

kur n^* – molekulu skaits ierosinātā stāvoklī, $\sigma_{em}(\lambda)$ – stimulētās emisijas šķērsriezums, $\sigma^*(\lambda)$ – ierosinātā stāvokļa absorbcijas šķērsriezums, N – kopējais molekulu skaits, $\sigma(\lambda)$ – pamata stāvokļa absorbcijas šķērsriezums.

Tomēr pat maza pamatstāvokļu absorbcija var pietiekoši spēcīgi ietekmēt pastiprinājuma koeficientu, jo lielākā daļa molekulu pāriet pamatstāvoklī neizstarojot gaismu. Un šīs molekulas var piedalīties gaismas, tai skaitā arī vielas emitētās gaismas, absorbcijā. Tādēļ pat absorbcijas joslas astes spektra daļā, kur absorbcija ir ļoti maza, 3-3. formulas otrais saskaitāmais dod lielu ietekmi, līdz ar to samazinot pastiprinājuma koeficientu vai pat padarot to par negatīvu.

Savienojumiem **DWK-1**, **DWK-2**, **JWK-1** un **ZWK-1** plānās kārtiņās fotolumiscences joslas pusplatums ir attiecīgi 109, 148, 116 un 122 nm. Pastiprinātās spontānās emisijas gadījumā tās kļūst attiecīgi 13, 16, 13 un 15 nm (skat. 3.12. attēlu). 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 3.12. attēlā, kur emisijas maksimuma intensitāte sāk straujāk pieaugt, palielinoties ierosmes intensitātei. Šīs vērtības ir par kārtu lielākas (sliktākas) nekā labākie līdz šim sasniegtie rezultāti - daži mikrodžouli uz kvadrātcentimetru [31], [32]. 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.



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

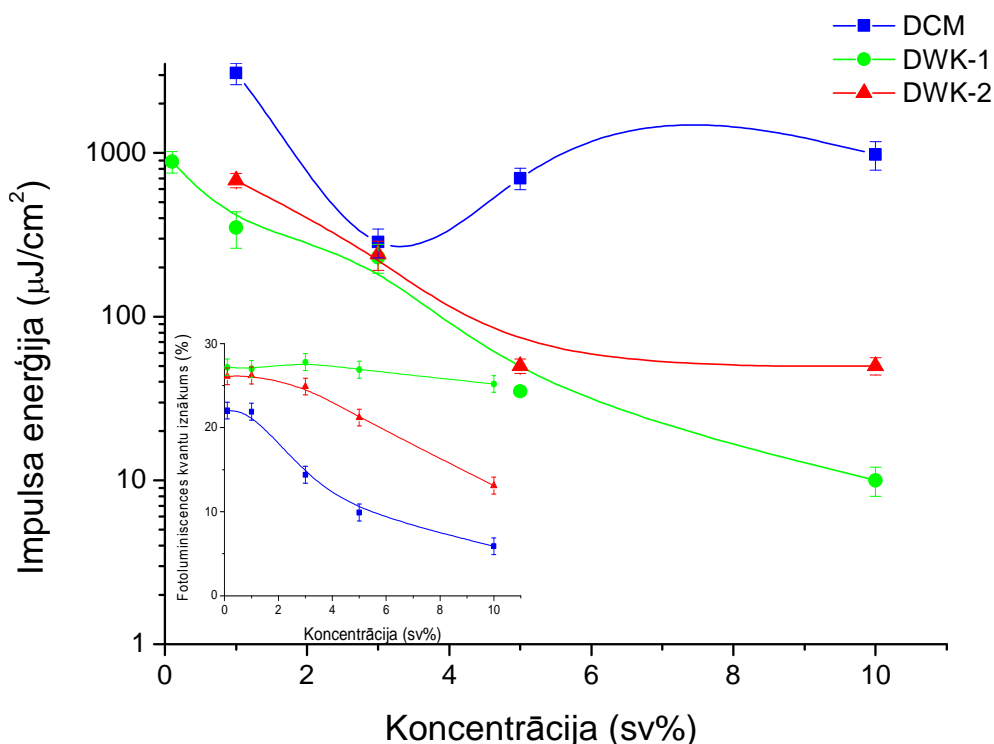
3.2.3. Pastiprinātās spontānās emisijas īpašības un to saistība ar optiskām īpašībām DWK-1 un DWK-2 savienojumiem polimēra matricā

Iepriekš aprakstīta pastiprinātā spontānā emisija plānās kārtiņās, kuras sastāvēja tikai no aktīvām molekulām (skat. 3.2.2. nodaļu). Taču literatūrā

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 [31], [33–36]. Šajos gadījumos mazākās sliekšņa vērtības sasniegtas sistēmās, kurās aktīvā viela ir vidēji 2 % no kopējās sistēmas masas.

Vielas **DWK-1** un **DWK-2** tika iejauktas polimetilmetakrilāta (**PMMA**) matricā ar koncentrāciju 0,1; 1; 3; 5; 10 sv%. Salīdzināšanai tika izveidotas sistēmas, kur šajā pašā polimērā tika iejauktas **DCM** molekulas tādās pašās koncentrācijās.

Fotoluminiscences kvantu iznākumi izveidotām sistēmām ir parādīti 3.13. attēlā ieliktnī. Pie mazām koncentrācijām (<1 sv%) kvantu iznākumam



3.13. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas impulsa enerģijas sliekšņa vērtība atkarībā no aktīvo molekulu koncentrācijas **PMMA** matricā (ieliktnis - fotoluminiscences kvantu iznākums)

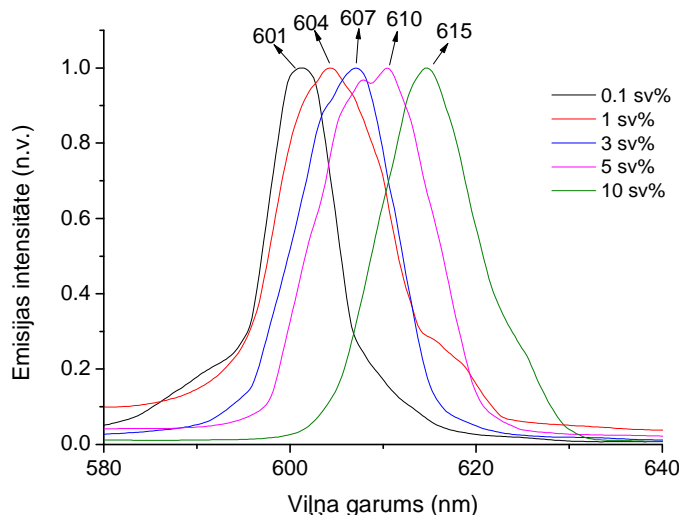
vajadzētu būt līdzīgam kā šķīdumā, ko arī novēro, tikai par dažiem procentiem mazāku. Šo procentu atšķirība visticamāk ir saistīta ar dažādu molekulas apkārtni, tas ir, dažādu dielektrisko caurlaidību. Palielinoties **DWK-1** vielas koncentrācijai, sistēmas fotoluminiscences kvantu iznākuma praktiski nemainījās. Populārai lāzera krāsvielai **DCM** fotoluminiscences kvantu iznākums samazinās strauji, palielinoties koncentrācijai. Salīdzinot 10 sv% paraugus **DCM** ar **DWK-1** un **DWK-2** vielām atšķirība ir attiecīgi četras un divas reizes. Tas visticamāk ir saistīts ar tritiloksietil grupām, kuras samazina mijiedarbību starp aktīvām molekulām un novērš straujo fotoluminiscences kvantu iznākuma samazināšanos. Salīdzinot 10 sv% paraugus **DWK-1** un **DWK-2** vielai var redzēt divas reizes atšķirīgu fotoluminiscences iznākumu,

kas visticamāk ir saistīts ar iepriekš novērotiem divām gaismu izstarojošām pārejām **DWK-2** molekulā.

Šiem paraugiem arī tika mērīta pastiprinātā spontānā emisija. 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 3.13. attēlā.

Pastiprināto spontāno emisiju nevarēja novērot polimēra sistēmās ar 0,1 sv% **DWK-2** un **DCM** molekulu. Kā redzams 3.13. attēlā sākotnēji visiem savienojumiem sliekšņa vērtība samazinās, palielinoties molekulu koncentrācijai. **DCM** vielas gadījumā sliekšņa vērtība sāk pieaugt jau pie koncentrācijas 5 sv%. Pie šīs koncentrācijas sliekšņa vērtība pieaug arī citu autoru darbos, izvēloties citu matricu, kur enerģija tiek pārnesta no matricas uz aktīvām molekulām [22]. Vislabākie mūsu iegūtie rezultāti ir **DWK-1** vielai, kur mazākā sliekšņa vērtība ir $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ pie 10 sv%. Tas nozīmē, ka **DWK-1** viela ir perspektīva lāzera aktīvās vides izveidošanai.

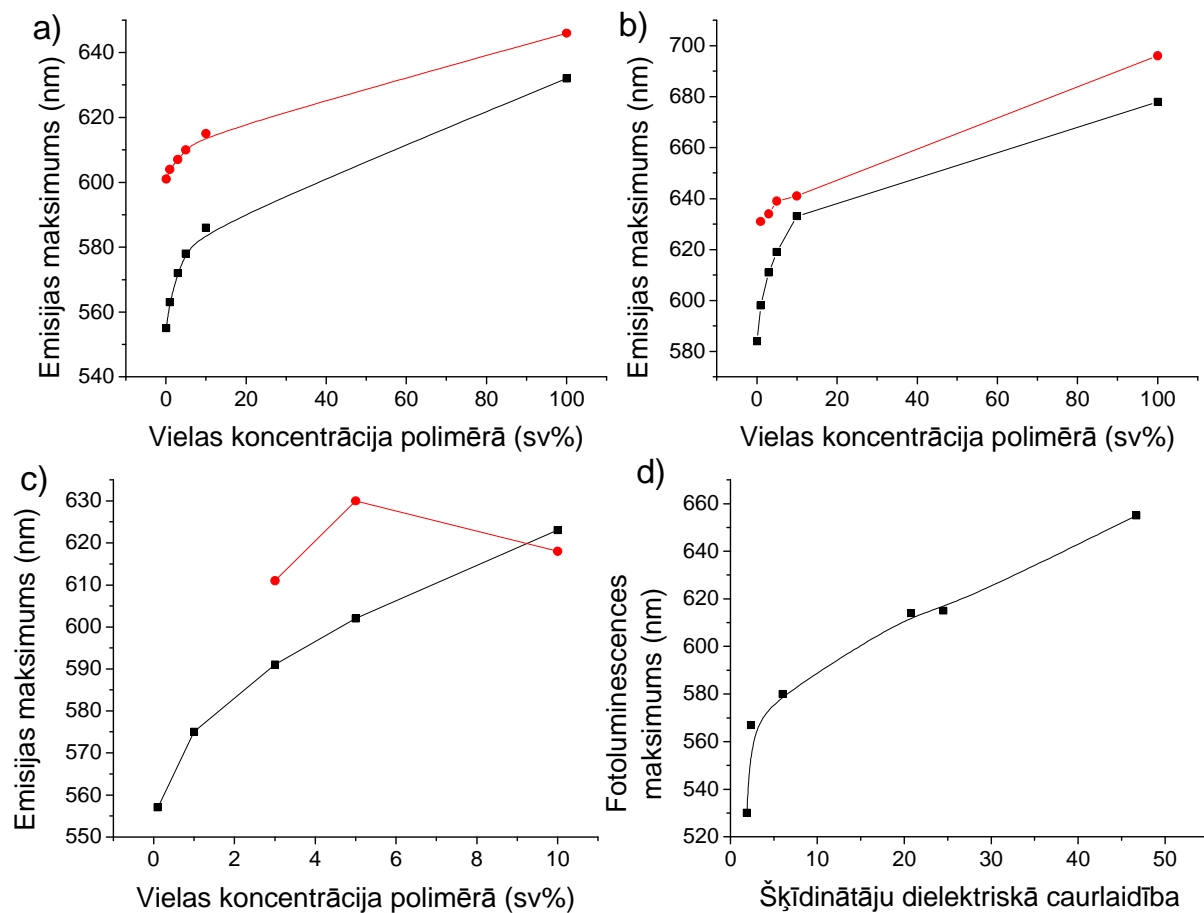
Pētot pastiprināto spontāno emisiju, tika konstatēts, ka, palielinot aktīvo vielu koncentrāciju polimēra matricā, emisijas maksimuma viļņa garums pārbīdās uz spektra sarkano pusi (skat. 3.14. attēlu). Līdzīga nobīde novērojama



3.14. attēls. a) pastiprinātās spontānās emisijas spektri atkarībā no **DWK-1** molekulu koncentrācijas **PMMA** matricā arī fotoluminiscences spektrā.

Šo nobīdi var novērot visām vielām, kuras bija iejauktas polimēra matricā (skat. 3.15. a,b,c attēlu). Līdzīga fotoluminiscences maksimuma nobīde ir novērota **DCM** molekulām, kuras izšķīdinātas dažādu dielektrisko caurlaidību šķīdinātajos (skat. 3.15. d attēlu) [16], [23] un to skaidro ar solvatohromijas efektu. 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 dielektriskā caurlaidības daļa, kas rodas no elektronu polarizējamības, jeb, citiem vārdiem



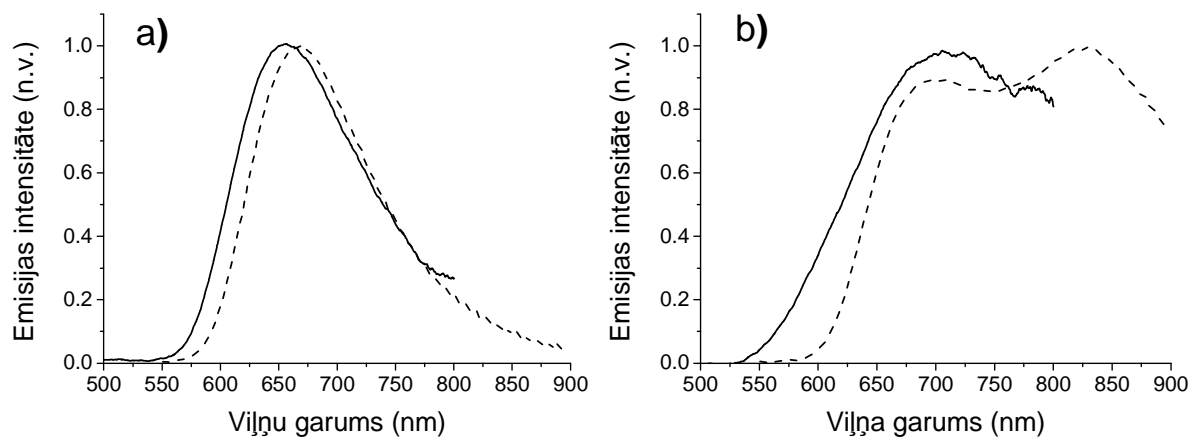
3.15. attēls. Pastiprinātās spontānās emisijas (sarkans) un fotoluminiscences (melns) maksimuma atkarība no vielas a) **DWK-1**, b) **DWK-2**, c) **DCM** koncentrācijas polimērā. c) **DCM** vielas fotoluminiscences maksimuma šķīdinātajos ar dažādu dielektrisko caurlaidību [16], [23]. Līnijas ir vieglākai informācijas uztverei 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** eksperimentāli noteikto nerezonanses optisko dielektrisko caurlaidību ap 2.22 [37]. Tas nozīmē, ka, iejaucot aktīvās vielas polimērā, iegūstam sistēmu ar augstāku kopējo dielektrisko caurlaidību [38]. 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 [39]. Vēlāk viņš to novēroja **DCM2**: N,N'-diphenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamins (**TPD**) paraugu fotoluminiscences spektros [40].

3.3. 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.

3.3.1. Elektroluminiscences īpašības

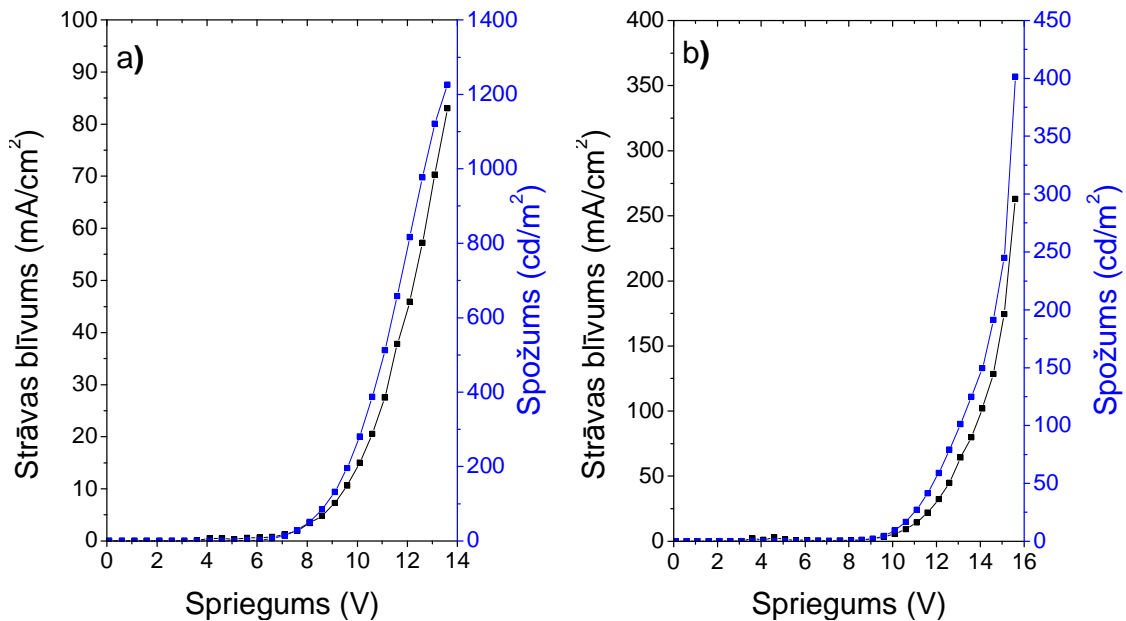
Elektroluminiscences mērījumiem tika pagatavoti paraugi ar struktūru ITO/PEDOT:PSS(40nm)/**ZWK1**(x nm) vai **ZWK2**(x nm)/LiF(1nm)/Al(100nm). PEDOT:PSS un LiF tika izmantots, lai uzlabotu lādiņnesēju injekciju paraugā. Pagatavojot paraugus ar dažādiem elektroluminiscējošā slānīša biezumiem, tika konstatēts, ka vislabākos rezultātus parādīja sistēmas ar biezumu 95 nm **ZWK-1** un 85 nm **ZWK-2** gadījumā. Paraugu elektroluminiscences spektri ir parādīti 3.16. attēlā.



3.16. attēls. Elektroluminiscences (nepārtraukta līnija) un fotoluminiscences (raustīta līnija) spektri a) **ZWK-1** un b) **ZWK-2** vielai.

Neatkarīgi no uzliktā sprieguma virziena, pozitīvs spriegums pie ITO vai alumīnija, voltampēru raksturlīkne bija praktiski nemainīga (simetriska). Tas liecina, ka abos gadījumos tiek injicēti vienāda skaita lādiņnesēji. 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.

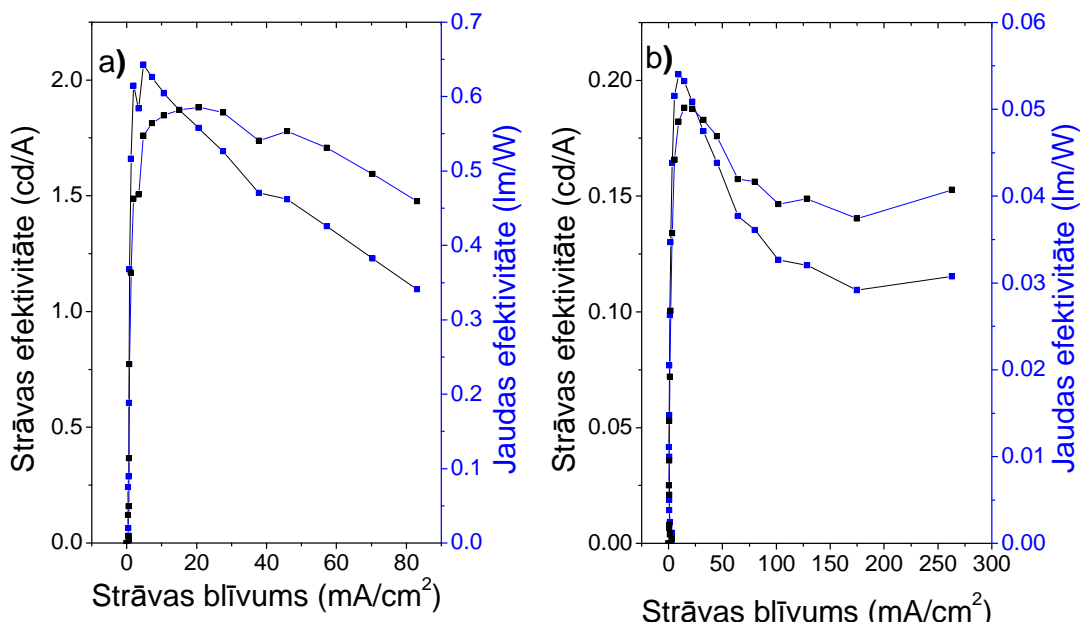
Lādiņnesēju balansa trūkums pētītajās sistēmās samazina elektroluminiscences efektivitāti. Lādiņnesēju injekcija **ZWK-1** un **ZWK-2** paraugā sākas aptuveni pie attiecīgi 5 V un 7 V.



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

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. 3.17. attālu.).

Elektroluminiscences efektivitātes ir parādītas 3.18. attēlā, kur



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

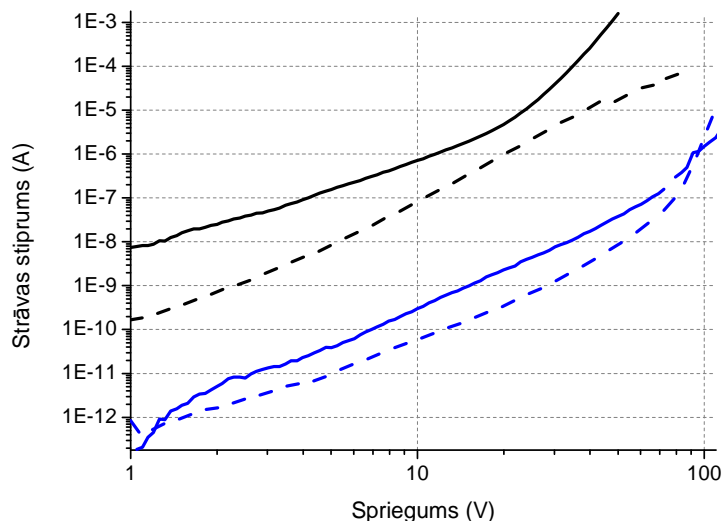
atspoguļotas jaudas un strāvas efektivitātes. Sākuma posmā, palielinoties

strāvas stiprumam, pieaug arī elektroluminiscences efektivitāte, kas saistīts ar injicēto lādiņnesēju balansa uzlabošanu. 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 veidošanu un tam sekojošu gaismas izstarošanu. Tālāk palielinoties strāvas stiprumam, nokrītas gan strāvas, gan jaudas efektivitāte. Atšķirīgais lādiņnesēju kustīgums vielā, kas izjauc elektronu un caurumu balansu varētu būt izskaidrojums efektivitātes samazinājumam.

Neatkarīgi no uzliktā sprieguma un cauri plūstošā strāvas stipruma, **ZWK-1** elektroluminiscences efektivitāte ir vismaz par kārtu lielāka nekā **ZWK-2** vielai. 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.

3.3.2. Lādiņnesēju lamatu līmeņi plānās kārtiņās

Vielu **ZWK-1** un **ZWK-2** plāno kārtiņu elektriskās īpašības tika pētītas telpas lādiņu ierobežoto strāvu režīmā (TLIS). 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 3.19. attēlā. Katrā voltampēru

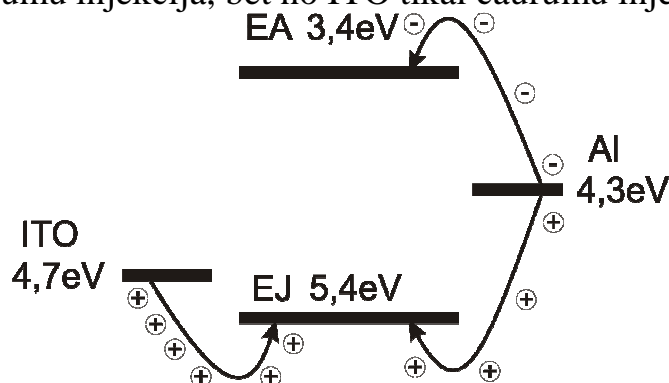


3.19. attēls. Voltampēru raksturlīkne **ZWK-1** (melns) un **ZWK-2** (zils) plānai kārtiņai. Pieliktais spriegums ir pozitīvs ITO (nepārtraukta līnija) un alumīnija (pārtraukta līnija) elektrodam.

raksturlīknē, izņemot **ZWK-1** vielai ar pozitīvu alumīnija elektrodu, 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. Lai pareizi interpretētu šīs voltampēru, raksturlīknes būtiski ir saprast elektrodu Fermī līmeņa novietojumu attiecībā pret organiskās vielas molekulu jonizācijas un elektronu afinitātes enerģijām

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 tām nevajadzētu būt tik lielai atšķirībai. ITO izejas darbs (4,7 eV) ir tuvu **DCM** vielas molekulas jonizācijas enerģijai (5,4 eV) [41]. 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. 3.20. attēlu). Tātad no alumīnija ir iespējama elektronu un caurumu injekcija, bet no ITO tikai caurumu injekcija.



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

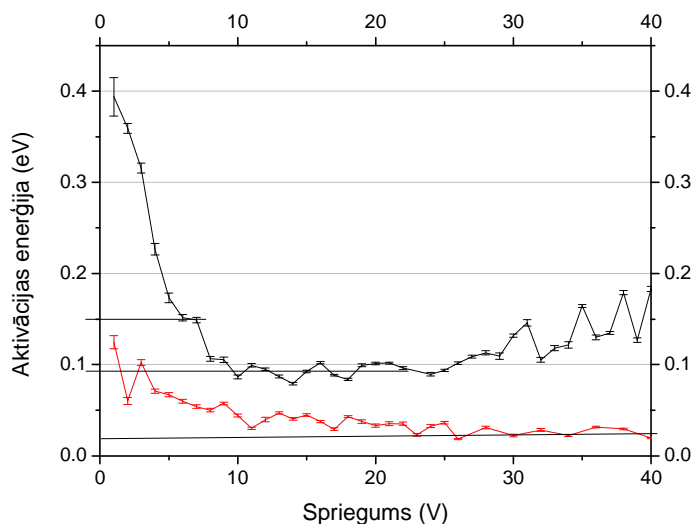
Tālāko analīzi par lādiņnesēju lamatu līmeņiem var droši veikt pie pozitīva alumīnija elektroda, jo tas nodrošina monopolāru injekciju. Lādiņnesēju lamatu līmeņu noteikšanai tika izmantota temperatūras modulēto telpas lādiņu ierobežoto strāvu metode, kur tiek iegūta aktivācijas enerģiju atkarība no uzliktā sprieguma (skat. 3.21. attēlu).

Vielas **ZWK-1** veidotajā kārtiņā aktivācijas enerģija strauji samazinās, pieaugot pieliktajam spriegumam, 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. Tā kā citi plato netiek novēroti, tas nozīmē, ka šādā kārtiņā nav ar šādu metodi izmērāmu lādiņnesēju lokālo lamatu līmeņu.

Vielai **ZWK-2** salīdzinot ar **ZWK-1** vielu aktivācijas enerģija samazinās daudz lēnāk, pieaugot pieliktam spriegumam. Aktivācijas enerģija nenokrītas zemāk par $0,10 \pm 0,01$ eV. Tas liecina par mazliet plašāku caurumu vadāmības līmeņu enerģētisko sadalījumu **ZWK-2** kārtiņā salīdzinot ar **ZWK-**

1 kārtni. Šāds plašāks sadalījums varētu būt saistīts ar vairāku molekulu konformāciju un konfigurāciju pastāvēšanu amorfā kārtnā, kur katrai atbilst mazliet atšķirīgi enerģētiskie līmeņi. Tas varētu apgrūtināt lādiņnesēju kustību šajā organiskajā vielā. Pie pozitīva alumīnija elektroda ir novērojams viens lamatu līmenis ar enerģiju $0.15 \pm 0,01$ eV.

Gan plašais vadāmības līmeņu enerģētiskais sadalījums, gan lādiņnesēju lamatu līmenis pasliktina vielas **ZWK-2** elektriskās īpašības, salīdzinot ar **ZWK-1** vielu



3.21. attēls. Aktivācijas enerģijas atkarība no pieliktā sprieguma **ZWK-1** (sarkans) un **ZWK-2** (melns) vielai plānā kārtnā. Pozitīvs spriegums ir pielikts alumīnija elektrodam.

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 ar telpiskām tritiloksietil grupām. Tādēļ tā luminiscence ir nejūtīgāka 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 koncentrācijas līdz 10 sv% polimetilmetakrilāta matricā ir iejaukts hromofors ar tritiloksietil grupām **DWK-1**. Šajā polimērā iejaucot hromoforus 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 pa 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 maz varbūtīga. Perspektīvāk būtu iejaukt šos savienojumus kā aktīvu luminiscējošu vielu matricā un šādu materiālu izmantot gaismu emitējošās diodes izveidē.

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.

Literatūras saraksts

- [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] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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-hydroxyquinolinolatolithium,” *Journal of Luminescence*, 2010, 130(8), 1516–1520.
- [14] C. Tang, S. VanSlyke, “Electroluminescence of doped organic thin films,” *Journal of Applied Physics*, 1989, 65(9), 3610–3616.
- [15] 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.
- [16] C. Tsou, H. Lu, M. Yokoyama, “White organic electroluminescent devices,” *Journal of Crystal Growth*, 2006, 289(2), 559–563.
- [17] S. Bondarev, V. Knyuksho, 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] S. Wang, S. Kim, “New solvatochromic merocyanine dyes based on Barbituric acid and Meldrum’s acid,” *Dyes and Pigments*, 2009, 80(3), 314–320.
- [25] 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.

- [26] 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.
- [27] K. Pudžs, "Karbazola atvasinājumu plāno kārtiņu enerģētisko līmeņu noteikšana gaismas emitējošo diožu struktūrās," Bakalaura darbs, Rīga: LU, 2011. 49
- [28] 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.
- [29] J. Drake, M. Lesiecki, and D. Camaioni, "Photophysics and cis-trans isomerization of DCM," *Chemical physics letters*, 1985, 113(6), 530–534.
- [30] A. Deshpande, A. Beidoun, A. Penzkofer, "Absorption and emission spectroscopic investigation of cyanovinyl-diethylaniline dye vapors," *Chemical Physics*, 1990, 142, 123–131.
- [31] 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 perylene-dimide derivative.," *Applied optics*, 2007, 46(18), 3836–42.
- [32] 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.
- [33] S. V. Frolov, "Stimulated emission in high-gain organic media," *Physical Review B*, 1999, 59(8), 5284–5287.
- [34] N. Tessler, "Lasers Based on Semiconducting Organic Materials," *Advanced Materials*, 1999, 11(5), 363–370.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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 Sliuzys, 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-4H-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 pyrandervatives, *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.Karpiz, 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. 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. 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. Mārtiņam 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 oriģināliem 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 laboratorija kolēģiem: Jānim Latvelim, Kasparam Pudžam, Raitim Gržbovskim 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



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



SPIE®

IMIS