

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Ewelina Witkowska

Tytuł: *Organiczne diody elektroluminescencyjne oparte na układach gospodarz–gość wytwarzane metodami roztworowymi*

Promotor: dr hab. inż. Ireneusz Głowacki

Promotor pomocniczy: dr inż. Gabriela Wiosna–Sałyga

Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Rozprawa doktorska dotyczy badań nad mechanizmami odpowiedzialnymi za wydajną emisję organicznych diod elektroluminescencyjnych (z ang. *Organic Light Emitting Diodes*) (OLEDów). Konstruowane OLEDy były wytwarzane technikami roztworowymi. Podjęte rozważania dotyczą procesów występującym w warstwie emisyjnej opartej na tzw. układach gospodarz–gość. Głównie rozpatrywano dwa konkurencyjne mechanizmy, tj. transfer energii ekscytonu z matrycy na emiter oraz pułapkowanie nośników ładunku poprzez molekuly domieszki. Do realizacji postawionego celu analizowano uzyskane wyniki fotoluminescencji, elektroluminescencji i termoluminescencji badanych układów.

W pracy charakteryzowano OLEDy, do konstrukcji których użyto nowe kompleksy irydu (III) (Ir). Przebadano duże grupy jonowych i neutralnych heteroleptycznych emiterów stabilizowanych cyklometalowaną benzo[*h*]chinoliną i jej pochodnymi. Właściwości fotofizyczne kompleksów Ir zostały określone zarówno w roztworach, jak i dla cienkich warstw molekuł homogenicznie zdyspergowanych w matrycy. Dla większości badanych kompleksów wykazano dominujący udział stanów z przeniesieniem ładunku metal–ligand (z ang. *metal ligand charge transfer*) (MLCT) w procesie rekombinacji promienistej. Kompleksy jonowe charakteryzowały się emisją światła w zakresie od barwy zielonej do pomarańczowej, podczas gdy wszystkie kompleksy β -ketoiminowe można zaliczyć do emiterów światła barwy zielonej.

Przeprowadzona analiza właściwości fotofizycznych nowych kompleksów irydu pomogła wyselekcjonować najbardziej obiecujące emitery do zastosowań w urządzeniach elektroluminescencyjnych. W oparciu o wybrane emitery wytworzono OLEDy, a następnie wyznaczono ich podstawowe parametry pracy. Na tej podstawie wskazano najbardziej wydajny emiter, który został wykorzystany w kolejnych etapach realizowanej pracy.

Najlepsza jednowarstwowa dioda charakteryzowała się wydajnością prądową sięgającą 12 cd/A, zewnętrzną wydajnością kwantową wynoszącą 3,2% i maksymalną luminancją około 16 000 cd/m².

Ponadto podjęto prace nad zwiększeniem wydajności układów gospodarz–gość poprzez wprowadzenie trzeciego składnika wspomagającego transfer energii ekscytonu. Jako pomocniczą domieszkę przetestowano dwa związki wykazujące termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję (z ang. *thermally activated delayed fluorescence*) (TADF). Dla układów „matryca–TADF” i „matryca–TADF–kompleks Ir” przetestowane zostały różne materiały matrycowe w szerokim zakresie stężeń domieszek. Optymalizacja składu warstw emisyjnych była wykonana pod kątem uzyskania najbardziej wydajnych OLEDów. Wprowadzenie materiału typu TADF do systemu emisyjnego gospodarz–gość spowodowało znaczącą poprawę podstawowych parametrów pracy urządzeń. Najlepsza dioda wykazywała wydajność prądową wynoszącą 24 cd/A, zewnętrzną wydajność kwantową w okolicy 7,5% i luminancję przekraczającą 18 000 cd/m².

Dla wybranych systemów emisyjnych wykonano badania procesów pułapkowania i rekombinacji promienistej nośników ładunku wykorzystując metodę spektralnie rozdzielczej termoluminescencji w zakresie 20–315 K. Analiza wyników fotoluminescencji, elektroluminescencji i termoluminescencji pozwoliła określić dominujące mechanizmy odpowiedzialne za wydajną emisję OLEDów. W przypadku układów gospodarz–gość, opartych o domieszki fosforescencyjne, przeważający wpływ mają procesy pułapkowania nośników ładunku na cząsteczkach emitera. Odmienna sytuacja została zaobserwowana dla systemów z pomocniczą domieszką typu TADF. W takim układach transfer energii ekscytonów ma dominujący wpływ na emisję z emitera docelowego.

Ponadto w ramach rozprawy podjęto próby wytwarzania warstw emisyjnych OLEDów metodą drukowania. Metoda powlekania szczelinowego (z ang. *slot-die-coating*) była rozważana jako alternatywa do metody wylewania na wirujące podłoże (z ang. *spin-coating*). Odpowiednie zoptymalizowanie parametrów procesu pozwoliło uzyskać cienkie warstwy o porównywalnej jakości obydwoma technikami. OLEDy oparte na systemie emisyjnym „matryca–kompleks Ir” charakteryzowały się porównywalnymi wydajnościami. Aczkolwiek, zaobserwowano negatywny wpływ powietrza na warstwy oparte na układzie „matryca–materiał typu TADF–kompleks Ir”. Takie OLEDy wykazywały trzykrotnie mniejszą wydajność z uwagi na wygaszanie stanów trypletowych molekuł TADF przez cząsteczki tlenu. Ten niekorzystny efekt został zminimalizowany poprzez wygrzewanie warstw emisyjnych w atmosferze azotu. Zastosowana procedura pozwoliła dwukrotnie

zwiększyć wydajność OLEDów uzyskiwanych metodą *slot-die-coating*. W związku z tym, wytwarzanie urządzeń w atmosferze obojętnej z wykorzystaniem tej techniki powinno pozwolić na produkcję wydajnych urządzeń niezależnie od stosowanych materiałów.

Łódź, 10.06.2019

Ewelina Witkowska