

Dr inż. Ireneusz Głowacki
Katedra Fizyki Molekularnej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka

ZAŁĄCZNIK 2

Cykl publikacji na temat:

**PROCESY PUŁAPKOWANIA I REKOMBINACJI PROMIENISTEJ
NOŚNIKÓW ŁADUNKU W POLIMEROWYCH MATERIAŁACH
ELEKTROLUMINESCENCYJNYCH**

**AUTOREFERAT
DO WNIOSKU HABILITACYJNEGO**

1. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

1982 – inżynier elektryk, specjalność: metrologia i automatyka

Wydział Elektryczny, Politechnika Łódzka

„Opracowanie i wykonanie układu sterująco–pomiarowego do regulacji temperatury w zakresie 77 – 523 K w komorze próżniowej do badań właściwości elektrycznych półprzewodników organicznych”

Promotor: dr inż. Piotr Kowalewicz

Wyróżnienie: I miejsce w XVII Konkursie Stowarzyszenia Elektryków Polskich (SEP), Oddział w Łodzi, za najlepszą pracę dyplomową Wydziału Elektrycznego Politechniki Łódzkiej w roku akademickim 1981/82.

1991 – Podyplomowe Studium Pedagogiczne, Politechnika Łódzka

1995 – doktor nauk chemicznych w zakresie chemii

Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

„Badanie mieszanin poli–N–winylokarbazolu z poliwęglanem metodą jednoczesnego pomiaru termoluminescencji i prądów termicznie stymulowanych,,

Promotor: dr hab. Jacek Ulański

Recenzenci: prof. dr hab. Juliusz Sworakowski (Politechnika Wroclawska)

prof. dr hab. Józef Mayer (Politechnika Łódzka)

2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych oraz stażach naukowych w innych jednostkach

1974–1981, technik, Zakład Fizyki Polimerów, Instytut Polimerów, Politechnika Łódzka,

1982–1996, specjalista elektryk, metrolog, Zakład Fizyki Polimerów, Instytut Polimerów, Politechnika Łódzka,

1997, jednomiesięczny staż w Instytucie Maksa Plancka Badań Polimerów w Moguncji, Niemcy,

1997–1998, adiunkt, Zakład Fizyki Polimerów, Instytut Polimerów, Politechnika Łódzka,

1998, dwumiesięczny staż w Instytucie Maksa Plancka Badań Polimerów w Moguncji, Niemcy,

od 1999, adiunkt w Katedrze Fizyki Molekularnej (KFM), Politechniki Łódzkiej (PŁ),

2008, dwumiesięczny staż w Instytucie Fizyki Eksperymentalnej, Uniwersytet w Lipsku, Niemcy,

3. Działalność naukowa

3.1 Realizacja krajowych i międzynarodowych projektów badawczych

Uczestniczyłem w realizacji ponad 20 projektów finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSzW), Komitet Badań Naukowych (KBN), Narodowe Centrum Nauki (NCN) i Komisję Europejską (EC). Obecnie realizuję, jako wykonawca 2 projekty finansowane przez NCN. Pełna lista projektów realizowanych od roku 1995 zamieszczona jest w załączniku nr 5A.

3.2 Koordynowanie projektów

Byłem koordynatorem ze strony polskiej dwóch projektów realizowanych w ramach programu polsko-francuskiej współpracy naukowo-technicznej przez Katedrę Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej i Laboratorium Materiałów Polimerowych i Biomateriałów Uniwersytetu Claude Bernard w Lionie:

- 1) „Związek struktura–właściwości kompozytów polimerowych oraz materiałów heterogenicznych” PICS 617 nr UMR CNRS 3985.I.PICS/2001 (współkoordynator: dr Joel Davenas, Directeur de Recherche CNRS),
- 2) „Otrzymywanie i właściwości elektryczne oraz fotoelektryczne kompozytów polimerowych dla zastosowań w nowych urządzeniach elektrooptycznych” POLONIUM nr 4239.I, II, III/2002–2004 (współkoordynator: dr Gisele Boiteux, Directeur de Recherche CNRS).

3.3 Udział w sieciach badawczych

Uczestniczyłem w 3 europejskich sieciach badawczych a obecnie uczestniczę w jednej sieci szkolenia innowacyjnego (lista zamieszczona w załączniku 5A).

3.4 Współpraca z jednostkami naukowymi i przemysłowymi

W ostatnich 20 latach współpracowałem z ośrodkami krajowymi jak również z zagranicznymi jednostkami naukowymi. Lista ośrodków i osób, z którymi współpracowałem zamieszczona jest w załączniku 6A.

4. Dorobek naukowy

4.1 Publikacje i prezentacje wyników na konferencjach

- 1) Jestem współautorem **42** artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowych znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR), w tym **30** artykułów, które ukazały się po uzyskaniu stopnia doktora. Ponadto jestem autorem lub współautorem **23** publikacji spoza bazy JCR, w tym **19**, które ukazały się po uzyskaniu stopnia doktora (lista zamieszczona w załączniku 5B).
- 2) Jestem autorem lub współautorem ponad **160** referatów i komunikatów przedstawionych na konferencjach krajowych i międzynarodowych (lista zamieszczona w załączniku 5C). Brałem udział w **23** konferencjach zagranicznych oraz **16** polskich, podczas których wygłosiłem **19** referatów i zaprezentowałem **20** posterów naukowych. Byłem członkiem **3** komitetów organizujących konferencje naukowe.
- 3) Według bazy Web of Science (stan z dnia 4.07.2016), mój indeks Hirscha wynosi **12**, a sumaryczna liczba cytowań jest równa **556** (bez autocytowań **511**). Całkowity impact factor czasopism, w których ukazały się moje prace naukowe (suma współczynników według listy Journal Citation Reports, wyznaczonych zgodnie z datą opublikowania lub wg danych za rok 2015) po uzyskaniu stopnia doktora wynosi **69,540** tzn. średnio **2,243** na publikację.

4.2 Wynalazki

Jestem współautorem opracowania projektu i wykonania prototypu „Urządzenie do pomiaru wydajności fotogeneracji oraz wielkości ładunku powierzchniowego i przestrzennego”, J. Jung, A. Szkodziński, **I. Głowacki**, J. Ulański; patent PL–198087 ogłoszony w dniu 30.05.2008, (załącznik 6C).

4.3 Monografie naukowe

Jestem autorem artykułu „Organiczne diody elektroluminescencyjne: postęp, problemy, perspektywy” w monografii Instytutu Tele- i Radiotechnicznego „*Drukowana Elektronika w Polsce*”, Ed. M. Jakubowska i J. Sitek, Warszawa, 2010, ISBN: 978–83–926–599–1–4, str. 144–155 (załącznik 6D).

Jestem współautorem (**I. Głowacki**, J. Jung, J. Ulanski, A. Rybak) rozdziału pt. „Conductivity Measurements” w encyklopedii “*Polymer Science: A Comprehensive Reference*”, Vol. 2, pp. 847–877, Amsterdam: Elsevier BV (2012); Nowe uaktualnione wydanie tego rozdziału zostało opublikowane w: S. Hashmi (editor-in-chief), *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Oxford: Elsevier, 2016, pp. 1–44 (załącznik 6E).

4.3 Inne

Recenzowałem kilkanaście prac w czasopismach, m.in.: Solid–State Electronics, Journal of Physics D: Applied Physics, Journal of Non–Crystalline Solids, Macromolecular Symposia, Chemical Physics, Materials Science–Poland, Australian Journal of Chemistry oraz w materiałach konferencyjnych m. in. w ramach Krajowej Konferencji Elektroniki. Ponadto oceniałem, jako ekspert wniosek projektu w II etapie konkursu NCN.

5 Działalność dydaktyczna i popularyzująca naukę

5.3 Opieka naukowa nad studentami i doktorantami

1) Prace dyplomowe

Pod moim kierunkiem zostało zrealizowanych 5 prac inżynierskich oraz 2 prace magisterskie studentów Wydziału Chemicznego. Ponadto sprawowałem opiekę naukową nad 3 pracami magisterskimi realizowanymi w Katedrze Fizyki Molekularnej przez studentów Wydziału Fizyki Technicznej, Informatyki i Matematyki Stosowanej (WFTIMS) PŁ.

Tematyka prac dyplomowych dotyczyła wytwarzania i badań urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych z materiałów organicznych.

2) Doktoraty

Sprawowałem pomocniczą opiekę naukową nad 4 pracami doktorskimi zrealizowanymi w Katedrze Fizyki Molekularnej. Obecnie jestem promotorem pomocniczym 2 rozpraw doktorskich (załącznik 6B).

5.2 Zajęcia dydaktyczne realizowane w ostatnich latach

Brałem czynny udział w opracowywaniu programów nowych przedmiotów (wykładów, zajęć projektowych i laboratoriów) w ramach reformy programu studiów na Wydz. Chemicznym PŁ. Jestem kierownikiem następujących przedmiotów na I stopniu studiów: „Optoelektronika molekularna”, „Polimery skoniugowane”, „Polimerowe nanomateriały przewodzące”, „Technologia cienkich warstw” na kierunku Nanotechnologia, „Polimerowe materiały specjalne” na kierunku Chemia oraz „Optoelektronika polimerowa” na kierunku Inżynieria Materiałowa. Od dwóch lat jestem kierownikiem nowego przedmiotu „Materiały i nanomateriały do zastosowań w drukowanej elektronice organicznej” w ramach studiów II stopnia na kierunku Nanotechnologia. Opracowałem wykłady jak również materiały dostępne dla studentów (stronica KFM: <http://www.kfm.p.lodz.pl>). Prowadzę wykłady i zajęcia projektowe z tych przedmiotów.

Współuczestniczyłem w opracowaniu wykładów oraz zorganizowaniu od podstaw laboratorium z przedmiotu „Elektrotechnika z elementami elektroniki” (kierownik przedmiotu dr J. Jung) na Wydz. Chemicznym PŁ oraz uczestniczę w realizacji tych zajęć.

Ponadto, jestem kierownikiem przedmiotu „Polimerowe materiały przewodzące i ekranujące” na nowo utworzonym kierunku Inżynieria Kosmiczna na Wydziale Mechanicznym PŁ.

W ostatnich dwóch latach prowadziłem zajęcia dydaktyczne (wykłady, zajęcia projektowe i laboratoryjne) realizowane dla Wydziału Elektrotechniki, Elektroniki, Informatyki i Automatyki (WEEIA) PŁ w ramach przedmiotów: „Podstawy elektroniki elastycznej”, „Elektronika elastyczna”, „Projektowanie układów elektroniki elastycznej”.

Uczestniczę w prowadzeniu wykładów i zajęć projektowych z przedmiotu „Właściwości fizykochemiczne nanomateriałów” na studiach II stopnia na kierunku Nanotechnologia na Wydziale Chemicznym PŁ.

Przez wiele lat prowadziłem zajęcia laboratoryjne i ćwiczenia rachunkowe z przedmiotu „Fizyka” na Wydziale Chemicznym PŁ.

5.3 Popularyzacja nauki

Działalność mająca na celu popularyzowanie elektroniki organicznej:

- opieka nad studentami i doktorantami przygotowującymi stanowiska i demonstracje na „Ścieżki Edukacyjne” na PŁ,
- opracowywanie plakatów na zjazdy i szkoły studenckie,
- przygotowywanie pokazów w ramach wydziałowych „Otwartych drzwi”

6 Nagrody i wyróżnienia

1. Nagroda MEN, zespołowa. I-ego stopnia, Warszawa 1990;
2. Nagroda MNSzWiT, zespołowa II stopnia (Warszawa 1987);
3. 10 nagród naukowych Rektora Politechniki Łódzkiej (Łódź, 1979, 1981, 1984, 1985, 1986, 1989, 1993, 1998, 2011, 2015);
4. Nagroda za zajęcie I-go miejsca w XVII Konkursie SEP (Oddział Łódzki) na najlepszą pracę dyplomową, Łódź, 1982;
5. W roku 2003 otrzymałem odznakę (nr 870) „Zasłużony dla Politechniki Łódzkiej”;
6. Zostałem odznaczony Medalem Złotym za Długoletnią Służbę przez Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej w roku 2014.

7 Opis osiągnięcia naukowego

7.1 Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (sumaryczny IF=13,197) (mój procentowy udział w autorstwie podany jest w nawiasach na końcu każdej pozycji)

Lp.	Publikacja	Impact factor
H1	„Polimerowe kompozyty elektrofosforescencyjne emitujące światło białe” R. Grykien, I. Glowacki , <i>Inżynieria Materiałowa</i> 5 (2011) 873–878; (75%)	–
H2	„Organiczne urządzenia elektroluminescencyjne – materiały, rozwiązania konstrukcyjne, właściwości”, E. Wileńska, I. Glowacki , R. Grykien, B. Łuszczynska, <i>Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania</i> , Nr 9 (2013) 89–91; (70%)	–
H3	„Charge carrier detrapping in PVK films as seen by thermoluminescence after excitation at 15 K” I. Glowacki , J. Ulanski and B. Kozankiewicz, in <i>Space Charge in Solid Dielectrics</i> , J. C. Fothergill and L. A. Dissado Eds., The Dielectric Society, Leicester, 1998, 251–257; (85%)	Artykuł w książce
H4	„Thermoluminescence of the blue light-emitting system based on poly(9-vinylcarbazole) doped with a pyrazoloquinoline dye” B. Łuszczynska, E. Dobruchowska, I. Glowacki , A. Danel, J. Ulanski, <i>Journal of Luminescence</i> 129 (2009) 1215–1218; (60%)	1,847
H5	„Energy and charge transfer in polymers as seen by spectrally resolved thermoluminescence” I. Glowacki , B. Łuszczynska, E. Dobruchowska, J. Ulanski, <i>Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering Vol. 7487</i> (2009) art. no.748707 (10 pp.); (75%)	–
H6	„The nature of trapping sites and recombination centres in PVK and PVK–PBD electroluminescent matrices seen by spectrally resolved thermoluminescence” I. Glowacki and Z. Szamel, <i>J. Phys. D: Appl. Phys.</i> 43 (2010) 295101 (9 pp.); (85%)	2,109
H7	„The impact of 1 wt % of Ir(ppy) ₃ on trapping sites and radiative recombination centres in PVK and PVK/PBD blend seen by thermoluminescence” I. Glowacki , Z. Szamel, <i>Organic Electronics</i> 24 (2015) 288–296; (85%)	3,471
H8	„Spectrally resolved thermoluminescence versus electroluminescence spectra of PVK doped with 1 wt % of Ir(btp) ₂ (acac)” I. Glowacki , Z. Szamel, G. Wiosna–Salyga, <i>Organic Electronics</i> 31 (2016) 127–135; (80%)	3,471
H9	„Blue iridium complexes as electron trapping sites and efficient recombination centres in poly(N-vinylcarbazole) seen by spectrally resolved thermoluminescence” I. Glowacki , Z. Szamel, G. Wiosna–Salyga, <i>Synthetic Metals</i> 220 (2016) 213–220; (75%)	2,299

7.2 Wprowadzenie i stan wiedzy

Elektronika organiczna należy obecnie do szybko rozwijających się sektorów elektroniki. Syntetyzowane w ostatnich latach półprzewodniki organiczne typu *p* i *n* oraz nanomateriały, takie jak nanorurki węglowe, a ostatnio grafen, stwarzają możliwość ich praktycznego wykorzystania w konstruowaniu urządzeń elektronicznych. Organiczne materiały półprzewodnikowe jeszcze nie dorównują klasycznym półprzewodnikom nieorganicznym pod względem właściwości elektrycznych, ale mają zdolność formowania cienkich i elastycznych warstw na dużych powierzchniach, wytwarzanych również z roztworu. To powoduje, że mogą być stosowane do wytwarzania elektronicznych elementów i urządzeń także metodami drukarskimi. Z materiałów organicznych mogą być wytwarzane ogniwa fotowoltaiczne, elementy pamięci, cienkwarstwowe tranzystory polowe oraz

diody elektroluminescencyjne [1, 2, 3]. Największy postęp w elektronice organicznej został osiągnięty w technologii wytwarzania organicznych diod elektroluminescencyjnych (z ang. organic light emitting diodes – OLEDs) z selektywną emisją z zakresu światła widzialnego jak również światła białego [1, 3, 4]. Stale wzrastające zainteresowanie OLEDami wynika z faktu, że użycie materiałów organicznych, umożliwia wytwarzanie wyświetlaczy oraz urządzeń optoelektronicznych nowej generacji o właściwościach nieosiągalnych dla urządzeń zbudowanych z półprzewodników nieorganicznych. OLEDy wytwarzane technikami próżniowymi z materiałów małowcząsteczkowych (small molecules OLED – SMOLED) znalazły już praktyczne zastosowanie, jako wyświetlacze w urządzeniach mobilnych, których produkcja liczona jest w milionach sztuk rocznie [5, 6]. SMOLEDy wykazują znakomite parametry pracy, jednak ich wytwarzanie jest bardzo skomplikowane. Składają się z wielu warstw, które nakładane są kolejno metodami naporowania próżniowego [3, 4]. Jest to, zatem technologia bliższa elektronice nieorganicznej, niż rodzącej się technologii drukowanej elektroniki organicznej.

Głównym problemem ograniczającym obecnie rozwój elektroniki organicznej jest niestabilność właściwości materiałów organicznych. Cząsteczki materiałów organicznych łatwo ulegają utlenianiu i fotoutlenianiu, destrukcyjny wpływ na stabilność pracy takich urządzeń ma również wilgoć. Z tego powodu wytwarzanie urządzeń elektroniki organicznej musi odbywać się w atmosferze pozbawionej tlenu i wilgoci; konieczna jest także ich hermetyzacja [7]. Należy jednak podkreślić, że w laboratoriach chemicznych na całym świecie trwają intensywne prace nad opracowaniem nowych, bardziej stabilnych półprzewodników organicznych. Badania koncentrują się nad opracowaniem nowych i modyfikacją już znanych materiałów zdolnych do formowania cienkich warstw wytwarzanych technikami drukarskimi, zwłaszcza technikami druku bezkontaktowego: strumieniem pojedynczych kropli (z ang. inkjet printing) [8, 9, 10] oraz strumieniem aerozolu (z ang. aerosol jet) [10, 11]. Pozwala to minimalizować ilość roztworów i eliminować ich straty, a więc obniżać koszty produkcji przy jednoczesnym ograniczaniu zanieczyszczenia środowiska. Zastosowanie takich materiałów nowej generacji daje możliwość wytwarzania kompletnych urządzeń elektronicznych (warstw aktywnych jak również elektrod) technikami drukarskimi [12, 13], bez konieczności stosowania wysokiej próżni i wysokich temperatur. Jest to główna zaleta elektroniki drukowanej. Elektronika drukowana jest w początkowej fazie rozwoju i może być stosowana w tych obszarach, gdzie dominującym kryterium są koszty wytwarzania, a nie skala integracji układów i częstotliwość pracy urządzeń.

Alternatywą dla wielowarstwowych SMOLEDów jest prostsza i tańsza dioda oparta na pojedynczej warstwie polimerowej. Jednak polimerowe LEDy (PLEDy) wytworzone z znanych polimerów skoniugowanych mają mniejszą wydajność. Trudno wytworzyć polimer charakteryzujący się dobrymi właściwościami transportowymi dla elektronów i dla dziur oraz wydajną emisją światła. Jednakże użycie materiałów polimerowych na warstwy aktywne OLEDów oraz zastosowanie polimerowych podłoży stwarzają realne możliwości uzyskania w pełni elastycznych wyświetlaczy. Jest to główna przyczyna intensyfikacji prac badawczych ukierunkowanych na wytwarzanie PLEDów [3, 14, 15].

PLED o najprostszej konstrukcji to dioda, w której cienka (około 100 nm) warstwa aktywna materiału organicznego, umieszczona pomiędzy dwiema asymetrycznymi elektrodami o różnych pracach wyjścia, katodą i anodą, jest zdolna emitować światło pod wpływem przepływającego przez nią prądu elektrycznego. Kiedy taką diodę spolaryzujemy w kierunku przewodzenia, przy wartości pola

elektrycznego w zakresie $10^7 - 10^8$ V/m, do warstwy emisyjnej są wstrzykiwane z katody elektrony, a z anody dziury. O wydajności wstrzykiwania decyduje dopasowanie poziomów prac wyjścia elektrod do pasm przewodnictwa i walencyjnego, co w przypadku materiałów organicznych odpowiada poziomom odpowiednio: najniższego niezajętego orbitalu molekularnego (LUMO) i najwyższego zajętego orbitalu molekularnego (HOMO).

Nośniki ładunku przepływające przez warstwę aktywną mogą być wychwytywane przez różnego typu pułapki. Zapuławkowany na cząsteczce nośnik jednego znaku będzie przyciągał nośnik przeciwnego znaku. Jeśli elektron i dziura zostaną zlokalizowane na tej samej cząsteczce powstaje ekscyton Frenkla. W wyniku promienistej dezaktywacji ekscytonów powstają fotony, które po przejściu przez półprzezroczystą elektrodę i podłoże zostaną wyemitowane na zewnątrz diody [3].

Do oceny wydajności OLEDów najczęściej są stosowane następujące wielkości: luminancja (wyrażana w cd/m^2), wydajność prądowa (w cd/A) oraz wydajność mocy (w lm/W). Emitowane światło jest charakteryzowane przez podanie jego rozkładu spektralnego, a barwa światła jest określana współrzędnymi x i y na diagramie CIE 1931. Poza tym na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych i zależności luminancja-napięcie określa się wymagany zakres napięcia zasilania OLEDu.

Emisja światła w OLEDach zazwyczaj występuje ze stanów singletowych, a więc na drodze fluorescencji. Zgodnie z regułą statystyki spinowej, na każde cztery stany wzbudzone, średnio tylko jeden jest stanem singletowym. Dlatego maksymalna teoretyczna wydajność fluorescencji (η) wynosi tylko 25%. Ta granica może być przekroczona, jeśli zostaną zastosowane materiały fosforescencyjne. W cząsteczkach o silnym sprzężeniu spin-orbita, reguły wyboru mechaniki kwantowej mogą być złamane dając teoretyczną możliwość wzrostu wydajności emisji do 100%. Silne sprzężenie spin-orbita występuje w kompleksach metali ciężkich, w których atom metalu otoczony jest organicznymi ligandami. Najpowszechniej w tym celu są stosowane kompleksy irydu, ale wykorzystuje się również inne metale ciężkie takie jak Pt, Os lub Pd [3, 16].

Kompleksy irydu są materiałami fosforescencyjnymi o dużej wydajności kwantowej fosforescencji, co w dużej części jest wynikiem mniejszego prawdopodobieństwa anihilacji tryplet-tryplet gdyż czas życia stanów trypletowych jest dość krótki (około 1 μs) w porównaniu do innych kompleksów metali ciężkich [17, 18]. Kolor emisji może być łatwo zmieniany w wyniku modyfikacji budowy organicznych ligandów [16, 19]. Jednakże, warstwy kompleksów irydu w porównaniu do roztworów wykazują znacznie mniejszą wydajność fotoluminescencji z powodu samowygaszania stanów wzbudzonych. W celu ograniczenia stężeniowego samowygaszania stanów wzbudzonych, warstwy emisyjne wytwarza się w formie stałych roztworów kompleksów irydu w matrycach, np. w polimerach. [3,15]. Wydajność przeniesienia energii z singletowych i trypletowych stanów wzbudzonych matrycy na domieszkę (mechanizmem Förstera i/lub Dexter) zależy od nakładania się widm emisyjnych gospodarza z widmami absorpcyjnymi gościa [3, 4, 20].

Pod względem mechanizmów przewodnictwa elektrycznego półprzewodniki organiczne różnią się od półprzewodników nieorganicznych. W przypadku półprzewodników organicznych o strukturze amorficznej lub częściowo krystalicznej model pasmowy staje się nieprzydatny lub musi być znacznie zmodyfikowany. Do opisu procesu transportu nośników ładunku stosuje się model transportu przeskokowego po stanach zlokalizowanych lub transportu pasmowego z wielokrotnym pułapkowaniem [21, 22]. W realnym urządzeniu proces transportu będzie zależał nie tylko od właściwości elektronowych

cząsteczek, ale także od struktury nadcząsteczkowej warstw, która zależy również od metody ich wytwarzania.

Zdolność formowania struktur krystalicznych i udział fazy amorficznej wpływają na gęstość stanów transportowych jak i pułapek dla nośników ładunku. Obecność stanów pułapkowych utrudnia proces transportu nośników w diodzie i przyczynia się do konieczności zasilania jej wyższym napięciem. Wstrzykiwane nośniki stopniowo zapełniają pułapki i po ich zapełnieniu obserwowany jest silniejszy wzrost gęstości prądu i intensywności emisji. Wpływa to na kształt charakterystyk prądowo–napięciowych jak również zależności luminancji od gęstości prądu OLEDów [1, 15].

Stany pułapkowe mogą być różnego charakteru i pochodzenia. Na obecność i głębokość pułapek strukturalnych ma wpływ budowa chemiczna łańcucha polimerowego jak i udział struktur nadcząsteczkowych w warstwie emisyjnej. Ponadto użyte domieszki mogą tworzyć nowe pułapki dla elektronów jak i dziur o różnej głębokości, w zależności od położenia ich poziomów energetycznych względem poziomów matrycy. Wprowadzone cząsteczki domieszki mogą konkurować z pułapkami lub centrami rekombinacyjnymi matrycy i wpływać na wydajność i zakres spektralny elektroluminescencji. Zapuławkowane nośniki mogą wygaszać stany wzbudzone i w konsekwencji redukować wydajność elektroluminescencji, ale mogą również przyczyniać się do generowania nowych ekscytonów powodując wzrost emisji. Puławkowanie nośników ładunku w warstwach emisyjnych to jeden z najważniejszych procesów mający wpływ na generację kwantów światła w OLEDach [23].

Jedną z bezpośrednich metod badania zjawiska puławkowania nośników ładunku w materiałach luminescencyjnych jest termoluminescencja (TL) [24, 25]. Eksperyment TL polega na wzbudzeniu próbki badanego materiału w temperaturze możliwie najniższej. Materiały organiczne powinny być raczej wzbudzone optycznie, światłem z zakresu ich widm absorpcji (a nie promieniowaniem wysokoenergetycznym), aby unikać ich degradacji. Większość generowanych nośników szybko rekombinuje, ale część z nich unika rekombinacji bliźniaczej i po termalizacji w pewnej odległości może pozostać w stanach zlokalizowanych. Następnie, podczas ogrzewania próbki, zapuławkowane nośniki ładunku są uwalniane z coraz głębszych pułapek i jeśli rekombinują one promieniście obserwowany jest sygnał termoluminescencji. Zazwyczaj do rejestracji fotonów emitowanych z próbki stosuje się system detekcyjny oparty na fotopowielaczu z odpowiednim zakresem czułości spektralnej. Wtedy można zarejestrować zależność całkowitej intensywności emitowanego światła w funkcji temperatury, czyli widmo TL. Na podstawie intensywności i położenia maksimów w widmie TL można wnioskować o populacji i głębokości stanów pułapkowych. Dla amorficznych materiałów organicznych widma TL są zazwyczaj szerokie ze słabo rozdzielonymi, nakładającymi się pasmami. Wynika to z faktu, że w materiałach nieuporządkowanych mamy do czynienia z szerokim rozkładem energetycznym stanów pułapkowych. W celu uzyskania informacji o rozkładzie głębokości zapełnionych pułapek stosuje się metodę cząstkowego ogrzewania, która polega na wykonaniu kolejnych cykli podgrzewania/chłodzenia próbki do coraz wyższej temperatury i rejestrowaniu emisji światła (z ang. initial rise method). Ponieważ proces uwalniania nośników ładunku z pułapek jest aktywowany termicznie i opisany równaniem Arrheniusa, to z wykresu $\ln(\text{intensywność TL})$ w funkcji odwrotności temperatury uzyskuje się serię prostych o nachyleniu $-E/k_B$, które pozwalają wyznaczyć wartości energii aktywacji (E) uwolnienia nośników dla kolejnych krzywych uzyskanych z eksperymentu cząstkowego ogrzewania. Wykres tak wyznaczonych wartości energii aktywacji w funkcji temperatury, skorelowany z widmem TL pozwala

wyznaczyć rozkład energetyczny głębokości pułapek i oszacować ich względny udział w populacji zapełnionych pułapek [H6, H7].

W ramach pracy doktorskiej zaprojektowałem i zbudowałem unikatowy układ do jednoczesnego badania termoluminescencji (TL) i prądów termicznie stymulowanych (TSC) w cienkich warstwach polimerowych w zakresie 83–350 K. Technika ta została wykorzystana do badania procesów pułapkowania/depulapkowania i rekombinacji nośników ładunku w próbkach poli(N–winylokarbazolu) (PVK) i jego mieszanin z poliwęglanem [26]. Te badania pokazały, że dominująca część uwalnianych z pułapek nośników ładunku ulega rekombinacji bliźniaczej dając maksimum TL około 130 K. Jednak część z nich unika rekombinacji bliźniaczej i stając się wolnymi nośnikami dają one wkład do maksimum TSC, tzw. maksimum transportowego, którego intensywność i położenie zależy od natężenia pola elektrycznego. Rozkład spektralny emitowanego światła podczas izotermicznego zaniku luminescencji w 83 K jak również w temperaturze odpowiadającej maksimum TL wskazywał na dominujący udział ekscymerów trypletowych grup karbazolowych. Jednak z literatury dotyczącej badań luminescencji warstw PVK wynikało, że poniżej temperatury ciekłego azotu występuje zmiana charakteru emisji z ekscymerowego na monomerowy [27]. Stało się oczywiste, że pełne zbadanie mechanizmów pułapkowania i rekombinacji w półprzewodnikach organicznych wymaga rozszerzenia zakresu badań TL na niższe temperatury; konieczne wydawało się też umożliwienie analizy i rejestracji rozkładu spektralnego emitowanego światła w sposób ciągły.

Z tych powodów, po zakończeniu pracy doktorskiej postanowiłem zaprojektować i zbudować, w oparciu o kriostat z zamkniętym obiegiem helu, całkowicie nowy układ do pomiarów TL w zakresie temperatur od 15 do 325 K z jednoczesną ciągłą rejestracją rozkładu spektralnego emitowanego światła z wykorzystaniem specjalnego układu detekcyjnego opartego na kamerze CCD.

7.3 Cel i zakres osiągnięcia naukowego

Warstwy emisyjne w PLEDach są wytwarzane głównie z polimerów skoniugowanych, jednak bardzo często w celu zwiększenia wydajności emisji są stosowane układy matryca polimerowa–emiter. Poszukiwane są matryce polimerowe pozwalające uzyskać selektywną emisję z całego zakresu światła widzialnego, poprzez użycie odpowiednich materiałów emitujących światło od barwy czerwonej do niebieskiej lub światło białe. Jednym z głównych celów prowadzonych przeze mnie prac było wyznaczenie stanów pułpkowych zlokalizowanych na matrycy jak i na cząsteczkach domieszki oraz określenie ich wpływu na właściwości emisyjne polimerów i układów polimerowych stosowanych w PLEDach. Do badań zostały wybrane polimery charakteryzujące się dużą przerwą energetyczną pomiędzy poziomami LUMO i HOMO. Ten warunek spełniają polifluoreny (PF), spośród polimerów skoniugowanych i polimer nieskoniugowany – poli(N–winylokarbazol) (PVK) oraz jego mieszanina z małowcząsteczkowym półprzewodnikiem typu *n*. Jako emitujące domieszki wybrano trzy fosforescencyjne – kompleksy irydu emitujące światło z zakresu 450–650 nm oraz jeden materiał fluorescencyjny z zakresu głębokiego światła niebieskiego (maksimum emisji około 430 nm).

Dla osiągnięcia powyższego celu koniecznym było opracowanie metody i skonstruowanie nowej aparatury do spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (SRTL) tzn. z ciągłą rejestracją rozkładu spektralnego emitowanego światła w zakresie 350–950 nm w szerokim zakresie temperatur (15–325 K). Technikę SRTL zastosowałem do badań mechanizmów pułapkowania i rekombinacji promienistej

w organicznych materiałach elektroluminescencyjnych. Ponadto, konieczne stało się opracowanie metody wytwarzania i hermetyzacji stabilnie pracujących PLEDów oraz zbudowanie układu do wyznaczania ich podstawowych parametrów pracy.

W ramach dwóch pierwszych publikacji wchodzących w zakres osiągnięcia opisano wyniki uzyskane dla polimerowych urządzeń elektroluminescencyjnych z selektywną emisją z zakresu światła widzialnego i emisją światła białego [H1, H2]. W kolejnych siedmiu publikacjach dokonano analizy procesów pułapkowania/depułpkowania i rekombinacji promienistej na podstawie wyników TL i SRTL uzyskanych dla wybranych warstw emisyjnych. Porównanie wyników tych badań z widmami elektroluminescencji (EL) oraz fotoluminescencji (PL) badanych układów pozwoliło określić korelacje pomiędzy wynikami SRTL a właściwościami emisyjnymi diod elektroluminescencyjnych [H3 – H9].

7.4 Polimerowe diody elektroluminescencyjne

W Katedrze Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej (KFM PŁ) prowadzone są od wielu lat badania w dziedzinie elektroniki organicznej, w tym także badania nad organicznymi materiałami elektroluminescencyjnymi. W pracach tych uczestniczyłem od samego początku współpracując z wieloma ośrodkami naukowymi, również z zagranicy, realizując m.in. dwustronne projekty, których byłem koordynatorem lub wykonawcą. Ponadto byłem wykonawcą projektów i uczestniczyłem w sieciach badawczych finansowanych w ramach programów ramowych Komisji Europejskiej (załącznik 5A). Owoce realizacji tych projektów były wspólne publikacje [28 – 35].

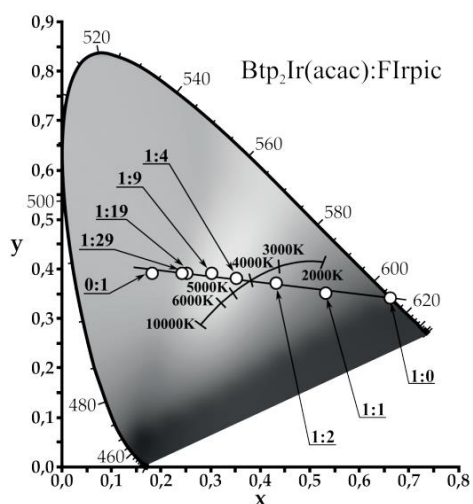
Jednak w poprzednich latach ostateczny etap tych badań – wytwarzanie urządzeń elektronicznych, w tym OLEDów, musiał być realizowany w laboratoriach partnerów zagranicznych, gdyż nanoszenie warstw organicznych wraz z etapem hermetyzacji powinny się odbywać w atmosferze gazu obojętnego [7]. Pięć lat temu zakupiliśmy i uruchomiliśmy linię komór rękawicowych z pełnym wyposażeniem do wytwarzania i badania organicznych urządzeń elektronicznych w atmosferze azotu [36]. Wtedy pod moim kierunkiem została opracowana i wdrożona metoda wytwarzania i hermetyzacji PLEDów oraz zbudowany układ do wyznaczania ich podstawowych parametrów pracy: luminancji, wydajności prądowej, rozkładu spektralnego widma elektroluminescencji, współrzędnych barw emitowanego światła diagramu CIE 1931.

Podjąłem się również analizy stanu wiedzy i postępu nad zastosowaniem różnych materiałów i rozwiązań konstrukcyjnych w OLEDach, czego owocem jest artykuł w monografii „Drukowana Elektronika w Polsce” [3]. W tym artykule, poza stanem wiedzy i postępem w zakresie OLEDów przedstawione zostały również czynniki ograniczające ich wydajność (wyprowadzenie światła na zewnątrz) oraz problemy związane z stabilnością ich parametrów zarówno w trakcie ich pracy jak i magazynowania.

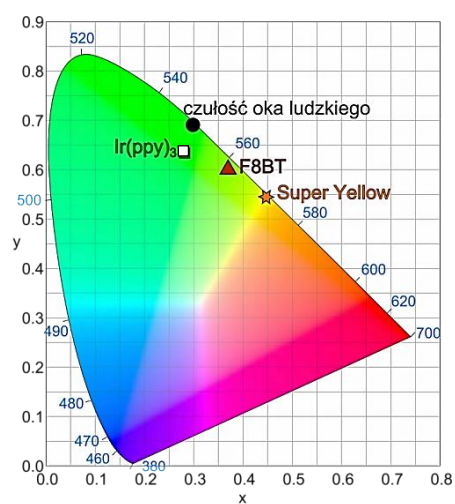
Początkowo w PLEDach, jako warstwy emisyjne stosowano polimery skoniugowane, takie jak poliparafenilenowinyleny (PPV) i polifluoreny (PF). W celu zwiększenia kwantowej wydajności PLEDów (podobnie jak w przypadku SMOLEDów) stosowane są układy fosforescencyjne. Jednak większość polimerów skoniugowanych charakteryzuje się niską energią stanów trypletowych, co ogranicza możliwość ich wykorzystania, jako matryce w układach gospodarz–gość, z uwagi na mało wydajny proces przeniesienia energii na cząsteczki emitera mechanizmem Dexter [3, 4, 15].

Jednym z polimerów stosowanych w PLEDach jest wymieniony powyżej PVK [3, 28, 37]. Charakteryzuje się on zdolnością tworzenia cienkich warstw uzyskiwanych z roztworu oraz względnie wysoką ruchliwością dziur, jednak konieczne jest dodanie do PVK materiału dobrze transportującego elektrony. W tym przypadku dobrym rozwiązaniem są mieszaniny PVK z 2-(4-tert-butylofenylo)-5-(4-bifenylo)-1,3,4-oksadiazolem (PBD) [H6, 28, 4, 15]. Mieszaninę PVK z 40 % mas. PBD stosowałem wraz ze współpracownikami, jako matrycę dla emitera fluorescencyjnego, pochodnej pirazolochinoliny dającej emisję światła o barwie głęboko niebieskiej [28, H4, H5], jak również różnych emiterów dających emisję światła w zakresie od barwy czerwonej do niebiesko-zielonej [38 – 45, H1, H2, H8].

Pierwsze wyniki dla PLEDów wytworzonych przez nas jeszcze w powietrzu potwierdzały możliwość uzyskania selektywnej barwy emitowanego światła, jak również emisji światła białego. W pracy [H1] przedstawiono wyniki dla PLEDów, w których warstwy emisyjne wytworzono z mieszaniny PVK/PBD domieszkowanej di(2-(2'-benzotioło)pirydino-N,C^{3'}) (acetyloacetonian)) irydu ($\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$) i di(2-(4,6-difluorofenylo)pirydynian-N,C^{2'}) pikoliny irydu (Flrpic) emitujących światło odpowiednio o barwie czerwonej i niebiesko-zielonej. W zależności od składu mieszaniny zmienia się barwa emitowanego światła, a światło białe uzyskaliśmy dla względnego udziału masowego $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ i Flrpic 1:4 (Rys. 1) [H1].



Rys. 1. Diagram barw CIE 1931 z zaznaczonymi punktami o współrzędnych x , y odpowiadającym rozkładowi spektralnym EL kompozytów PVK/PBD z różnym względnym udziałem domieszek $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ i Flrpic wraz krzywą emisji ciała doskonale czarnego w różnych temperaturach [H1].



Rys. 2. Diagram barw CIE 1931 z zaznaczonymi punktami odpowiadającymi barwie emitowanego światła dla wytworzonych diod oraz tranzystora. Warstwa aktywna oparta na PVK/PBD z 3 % mas. $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (kwadrat), „Super Yellow” (gwiazda), F8BT (trójkąt). Dodatkowo zaznaczono punkt – odpowiadający maksimum czułości oka ludzkiego [H2].

Dla diod wytwarzanych i hermetyzowanych w atmosferze azotu w komorach rękawicowych z wykorzystaniem mieszaniny PVK/PBD domieszkowanej 3 % mas. tris(2-fenylopirydyną) irydu ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) uzyskano wydajną emisję światła o barwie zielonej (maksimum około 530 nm) (Rys. 2). Dla tych PLEDów uzyskano luminację na poziomie 2500 cd/m^2 i wydajność prądową ponad 10 cd/A .

Najlepszy rezultat uzyskano dla PLEDów z kopolimeru *p*-fenylenowinyleny, znanego pod nazwą handlową „Super Yellow”. Hermetyzowane diody z warstwą emisyjną z „Super Yellow” charakteryzowały się stabilnymi, względnie wysokimi parametrami użytkowymi: luminancja 2 – 3 tys. cd/m², wydajność około 13 cd/A przy napięciu zasilania w zakresie 3,5 – 4,5 V. Diody te wykazywały wysoką i stabilną wydajność prądową, nawet po 100 dniach ich przechowywania w powietrzu [H2, 3].

Ponadto podjęliśmy próby wytworzenia zintegrowanego organicznego elementu optoelektronicznego, jakim jest tranzystor polowy emitujący światło. Koncepcja sterowania intensywnością emitowanego światła poprzez zmianę potencjału bramki została zrealizowana na bazie konfiguracji horyzontalnej tranzystora polowego, w której kanał został wykonany z kopolimeru fluorenowobenzotiadiazolowego (F8BT). Jednak to rozwiązanie konstrukcyjne wymaga napięć zasilających powyżej 100 V. Można oczekiwać, że zastosowanie zaawansowanej technologii pozwalającej na wytworzenie tranzystora o konfiguracji wertykalnej da możliwość uzyskania emisji światła przy napięciach zasilających poniżej 10 woltów, tak jak w przypadku tranzystora z materiałów małowzrostekowych [1, 46]. Wyniki te są zawarte w pracach [H2, 3] i były prezentowane na konferencjach krajowych i zagranicznych (m.in. na Krajowej Konferencji Elektroniki (Darłowo 2013)).

Dzięki dopracowaniu techniki wytwarzania PLEDów i zdobytemu doświadczeniu prowadzone są dalsze badania dla nowych emiterów i nowych rozwiązań konstrukcyjnych PLEDów realizowanych w ramach współpracy z polskimi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi [38 – 45].

7.5 Badania procesów pułapkowania i rekombinacji promienistej nośników ładunku metodą termoluminescencji

Od wielu lat trwają prace nad lepszym poznaniem i zrozumieniem mechanizmów procesów pułapkowania i rekombinacji mających wpływ na wydajność elektroluminescencji w materiałach organicznych.

Nowa aparatura do pomiarów TL umożliwiła badania w szerokim zakresie temperatur od 15 do 325 K. Należy podkreślić, że obniżenie temperatury, od której jest rejestrowane widmo TL, pozwala określić udział płytszych stanów pułpkowych. Wynikiem pierwszych badań była publikacja dotycząca porównania widm TL otrzymanych dla PVK po wzbudzeniu w 15 i 83 K [H3]. W widmie rejestrowanym od 15 K pojawia się nowe maksimum TL około 50 K, a pasmo TL występujące w wyższych temperaturach (~ 130 K) ma około 10 razy większą intensywność w porównaniu do widma otrzymanego po wzbudzeniu w 83 K. Widma rozkładu spektralnego emitowanego światła dla maksimum TL zostały porównane z izotermicznymi widmami fosforescencji zmierzonymi w zakresie od 5 do 140 K. Porównanie tych widm wskazało, że poniżej 50 K dominuje emisja pochodząca od trypletów monomerowych, a w wyższych temperaturach emisja związana z ekscymerami trypletowymi. Te wyniki TL wykazały po raz pierwszy istnienie w PVK dwóch rodzajów pułapek [H3].

Przy wykorzystaniu nowego systemu pomiarowego podjąłem badania procesów pułapkowania i rekombinacji promienistej nośników ładunku w różnych układach polimerowych [30 – 32, 47 – 49], ale moje zainteresowania głównie dotyczyły polimerowych układów elektroluminescencyjnych [50 – 53, H3 – H9]. Spośród polimerów skoniugowanych stosowanych, jako warstwy emisyjne w PLEDach są wymienione powyżej polifluoreny. Ta grupa polimerów charakteryzuje się wydajną emisją światła o barwie niebieskiej [H5, 15]. Jednak w widmach elektroluminescencji obserwowany

był również udział szerokiego pasma emisyjnego powyżej 500 nm [50, 51, 53]. Wyjaśnieniu przyczyny pojawienia się tej długofalowej emisji poświęcono wiele prac eksperymentalnych i analiz. Jedną z przyczyn mogło być tworzenie się agregatów łańcuchów fluorenowych. Jednak później zaczęto rozważać udział defektów będących efektem degradacji grup fluorenowych. Te defekty mogły być wywołane procesem wygrzewania z udziałem światła w obecności śladowych ilości cząsteczek tlenu uwięzionych w wytworzonych warstwach. Takie utlenione segmenty łańcucha (nazywane w literaturze keto defektami) mogą powstawać już w trakcie procesu syntezy i oczyszczania polifluorenów i ich liczba może się zwiększać w trakcie procesu wytwarzania PLEDów jak również w trakcie ich pracy [54].

Dodanie małej ilości cząsteczek materiałów nieemitujących światła, których poziom HOMO jest położony powyżej poziomu HOMO polifluorenów powoduje tworzenie pułapek dla dziur, co przyczynia się do wygaszenia niepożądanego emisji długofalowej i wzrostu wydajności EL [50 – 52]. Interpretację, że obecność tych domieszek (pochodnych trójfenyloaminy) powoduje formowanie głębszych pułapek dla dziur zaproponowałem na podstawie widm TL tych układów. Należy dodać, że jest to pierwsza publikacja z wynikami TL bezpośrednio potwierdzającymi zwiększone pułapkowanie dziur i związany z tym wzrost wydajności EL układów polimerowych [50] (ponad 180 cytowań). Badania te były realizowane w ramach współpracy z grupą prof. D. Nehera z Uniwersytetu w Poczdamie.

Przy wykorzystaniu metody termoluminescencji prowadziliśmy również badania wpływu obecności i stężenia cząsteczek pochodnej trójfenyloaminy (TPA) przyłączonych do łańcucha fluorenowego wiązaniem chemicznym, czyli dla nowych homo- i kopolimerów syntezowanych w laboratorium grupy prof. K. Müllena z Moguncji [53, H5]. W przypadku kopolimerów z przyłączonymi, jako grupy boczne, cząsteczkami TPA, w widmach TL pojawia się nowe wysokotemperaturowe pasmo z maksimum około 150 K, którego intensywność wzrasta wraz ze wzrastającą zawartością TPA. Na podstawie wyników cząstkowego ogrzewania stwierdzono obecność głębokich pułapek (około 220 meV) na ugrupowaniach TPA. Jednak dla homopolimeru fluorenowego z cząsteczkami TPA przyłączonymi do każdego segmentu łańcucha nie zarejestrowano sygnału TL. Wynika to z faktu, że pochodne TPA są materiałami, w których nośnikami większościowymi są dziury, a przy dużej ich koncentracji w łańcuchu fluorenowym formują raczej ścieżki transportowe dla dziur niż tworzą dla nich pułapki. Dla tych chemicznie modyfikowanych polifluorenów również nie zaobserwowano długofalowego pasma emisyjnego pochodzącego od keto defektów. Badania procesów pułapkowania i rekombinacji promienistej nośników ładunku w polifluorenach domieszkowanych TPA jak i z przyłączonymi wiązaniem chemicznym cząsteczkami TPA zostały podsumowane w publikacji [H5] wchodzącej w zakres habilitacji.

W celu uzyskania nowych emiterów światła o barwie niebieskiej nawiązałem współpracę z grupą dr A. Danela, syntetyzującej pochodne pirazolochinolinowe. Idea zastosowania jednej z nich, 1,3-dimetylo-4-fenyl-1H-pirazolo[3,4]chinoliny (PAQ) charakteryzującej się wysoką kwantową wydajnością emisji ($\lambda_{\text{maks.}} \sim 430$ nm) dała dobry wynik. Domieszkowanie matrycy PVK/PBD 2 % mas. PAQ pozwoliło uzyskać PLEDy emitujące światło o barwie głęboko niebieskiej (współrzędne: $x = 0,15$; $y = 0,07$) pracujące w zakresie 4,5 – 8,0 V napięcia zasilającego [28]. Podjęliśmy próbę wyjaśnienia wpływu pułapkowania nośników ładunku na generację ekscytonów na cząsteczkach PAQ. W widmach TL PVK i PVK/PBD domieszkowanych cząsteczkami PAQ obserwuje się główne pasmo z maksimum w zakresie 110 – 130 K, a wyniki eksperymentów cząstkowego ogrzewania wskazują

dominującą populację pułapek o głębokości około 200 meV, a więc o tej samej głębokości jak dla niedomieszkowanego PVK i zbliżonej do tej dla niedomieszkowanej mieszaniny PVK/PBD. Analiza spektralna światła emitowanego w temperaturze odpowiadającej położeniu maksimum TL potwierdziła udział ekscytonów generowanych na cząsteczkach emitera. Tak jak w przypadku elektroluminescencji największą intensywność TL zarejestrowano dla stężenia 2 % mas. cząsteczek PAQ umieszczonych, zarówno w PVK jak i w mieszaninie PVK/PBD [**H4**, **H5**].

Na podstawie wyników TL, przedstawiono schematyczny mechanizm przeniesienia elektronu i dziury, prowadzący do emisji pochodzącej tylko od cząsteczek tego emitera: elektrony transportowane przez cząsteczki PBD są pułapowane na cząsteczkach PAQ. Ujemnie naładowane cząsteczki emitera przyciągają dziury z otaczającej je matrycy i w wyniku ich rekombinacji jest obserwowana emisja pochodząca od ekscytonów PAQ [**H5**].

Kolejnym etapem, w rozwoju techniki termoluminescencji była zmiana systemu detekcji emitowanego światła. Wcześniej stosowaliśmy system detekcyjny oparty na fotopowielaczu o czułości spektralnej do 580 nm, a pomiarów rozkładu spektralnego emitowanego światła dokonywano przy użyciu monochromatora siatkowego. Takie rozwiązanie wymuszało wykonanie przynajmniej dwóch kolejnych pomiarów TL. Pierwszy pomiar był wykonywany bez udziału monochromatora, w pełnym zakresie czułości spektralnej fotopowielacza. Na podstawie danych o położeniu maksimum TL z pierwszego pomiaru, w trakcie drugiego pomiaru, był analizowany rozkład spektralny (z rozdzielczością 3–5 nm) tylko w wybranych temperaturach. Jednak badania układów elektroluminescencyjnych z emisją w szerokim zakresie spektralnym wymagały użycia do pomiarów TL precyzyjnego systemu detekcyjnego o jednakowej czułości w całym zakresie światła widzialnego. Na podstawie moich założeń projektowych firma Jobin – Yvon z Francji zbudowała system detekcyjny składający się z specjalnego układu optycznego zbierającego światło z próbki, światłowodu, spektrografu i kamery CCD chłodzonej ciekłym azotem. Cały system ma stałą czułość spektralną w zakresie 350 – 950 nm.

Nowy system detekcyjny pozwolił nam zastosować technikę spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (SRTL). Z danych uzyskiwanych z eksperymentu SRTL można uzyskać trójwymiarowy (3D) wykres pozwalający śledzić zmiany intensywności emitowanego światła w funkcji temperatury i długości fali [**H5**, **H6**]. Z wykresu 3D można wyseparować monochromatyczną krzywą TL (dla wybranej długości fali) jak również rozkład spektralny emitowanego światła dla wybranej temperatury [**H6** – **H9**]. To pozwala określić udział różnych centrów rekombinacji promienistej w badanym materiale w trakcie uwalniania nośników ładunku z różnego rodzaju pułapek. Dodatkowo, analiza spektralna izotermicznego zaniku luminescencji, zaraz po wyłączeniu wzbudzenia, pozwoliła nam wyjaśnić udział centrów rekombinacji promienistej w dezaktywacji długożyciowych stanów wzbudzonych. Należy podkreślić, że według dostępnej aktualnie literatury, poza KFM, tylko dwa europejskie ośrodki naukowe dysponują aparaturą do pomiaru TL w niskich temperaturach. Grupa badawcza dr A. Kadashchuka prowadzi badania wykorzystując metodę TL od 4 K, ale bez analizy spektralnej emitowanego światła [55]. Grupa kierowana przez prof. A. Mandowskiego stosuje metodę spektralnie rozdzielczej termoluminescencji, ale od 80 K [56]. Stąd wynika, że opracowaną i wdrożoną pod moim kierunkiem technikę SRTL z układem pomiarowym w zakresie 15 – 325 K można uważać za unikatowe rozwiązanie w skali światowej.

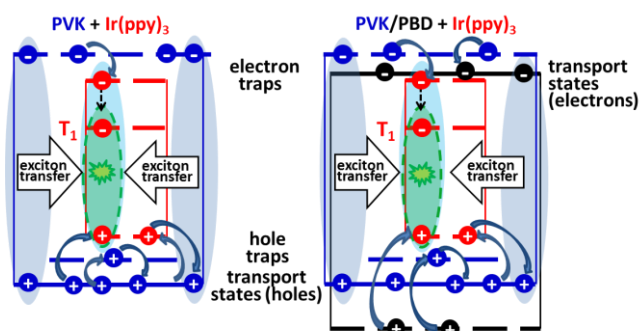
Opracowana technika SRTL umożliwiła przeprowadzenie na wyższym poziomie badań nad naturą miejsc pułapkowych i centrów rekombinacji, w opisanych powyżej, matrycach polimerowych: PVK i PVK/PBD. Uzyskane widma 3D TL jak również monochromatyczne krzywe TL dla PVK potwierdzają nasze wcześniej już opublikowane wyniki [H3]. Dodatkowo wskazano, że mniej intensywna emisja w zakresie 370 – 420 nm pochodzi od monomerowych i ekscymerowych stanów singletowych grup karbazolowych. Dodanie 40 % mas. PBD do PVK powoduje znaczne zmiany w widmach TL. W widmie 3D TL jak i w monochromatycznej krzywej TL (dla $\lambda = 550$ nm) widoczne jest jedno dominujące maksimum w 105 K oraz emisja o małej intensywności w zakresie niskich temperatur, która odpowiada pasmu obserwowanemu około 50 K dla czystego PVK. Na podstawie tych wyników jak również wyników eksperymentu cząstkowego ogrzewania stwierdzono, że w mieszaninie PVK/PBD dominują płytsze pułapki (około 150 meV) niż w PVK. Rozkład spektralny emitowanego światła w temperaturze występowania maksimum TL (105 K) ukazuje dwa rozdzielone pasma emisyjne: dominujące z maksimum w 550 nm i drugie z maksimum około 430 – 440 nm. Bardzo podobne widma zostały zarejestrowane w 15 K, po wyłączeniu wzbudzenia, przed rozpoczęciem liniowego ogrzewania próbki. Obydwa pasma emisyjne w PVK/PBD zostały przypisane do ekscypleksów utworzonych w wyniku oddziaływania pomiędzy grupami karbazolowymi a cząsteczkami PBD. To dominujące pasmo z maksimum w 550 nm pochodzi od ekscypleksów trypletowych a drugie krótkofalowe od ekscypleksów singletowych i/lub wspomnianych trypletów monomerowych grup karbazolowych [H3, H6, 27].

Wyniki TL w nieuporządkowanych materiałach organicznych mogą być interpretowane, jako termicznie aktywowane uwolnienie nośników ładunku ze stanów zlokalizowanych, które są stanami transportowymi w niskich temperaturach [57, 58]. Średnia wartość energii aktywacji procesu uwolnienia nośników w temperaturze odpowiadającej maksimum TL jest proporcjonalna do tzw. parametru efektywnego nieporządku energetycznego [57]. Na podstawie uzyskanych wyników TL można wyznaczyć efektywną szerokość rozkładu gęstości stanów (DOS) i średnią energię nośników ładunku w relacji do centrum rozkładu DOS [55, 59]. Dla PVK wyznaczone wartości są zgodne z wynikami otrzymanymi na podstawie pomiarów czasu przelotu [60, 61].

Skonstruowane PLEDy z warstwą emisyjną z PVK lub PVK/PBD pozwoliły określić rolę (dyskutowanych powyżej) centrów rekombinacji promienistej w zjawisku elektroluminescencji. W widmie EL dla niedomieszkowanego PVK pasmo związane z ekscymerami singletowymi jest dominujące, a długofalowa emisja w zakresie 470 – 600 nm jest głównie przypisana do trypletowych stanów ekscymerowych. Relacja względnych intensywności tych dwóch pasm jest odwrotna w porównaniu do ich relacji w widmie SRTL, w którym zdecydowanie dominowała emisja długofalowa. Podobne relacje udziału dwóch pasm w widmach EL i SRTL zostały zaobserwowane dla mieszaniny PVK/PBD. W widmach EL dla mieszaniny PVK/PBD dominuje emisja pochodząca od ekscypleksów singletowych. Jednak, dodanie PBD do PVK powoduje zmniejszenie udziału emisji z zakresu 470 – 600 nm w widmie EL. Wynika to z dwóch przyczyn: zmniejszonego stężenia grup karbazolowych w mieszaninie oraz tworzenia ekscypleksów trypletowych konkurujących z ekscymerami trypletowymi. Na podstawie analizy wyników TL i EL stwierdzono, że w obydwu matrycach (PVK i PVK/PBD) dominujące pasma w widmach TL są związane z dezaktywacją stanów transportowych a pasma w widmach EL pokazują dominujące centra emisyjne. Wyniki tych badań zostały zamieszczone w publikacji [H6].

W kolejnym etapie prowadzonych badań przeanalizowałem procesy transferu ekscytynu i ładunku w układach fosforescencyjnych opartych na matrycach PVK lub PVK/PBD domieszkowanych kompleksami irydu. Szeroki zakres odpowiedzi spektralnej nowego układu detekcyjnego pozwolił mi wybrać kompleksy irydu emitujące światło trzech podstawowych barw zakresu widzialnego tzw. emiterów RGB, które są stosowane w organicznych kolorowych wyświetlaczach [4].

Jednym z najbardziej wydajnych emiterów fosforescencyjnych stosowanych w OLEDach z emisją najbardziej zbliżoną do maksimum czułości oka ludzkiego jest, wcześniej wymieniony, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ [4, **H2**]. Stwierdziliśmy, że domieszkowanie PVK cząsteczkami $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ma bardzo duży wpływ na widma TL. Obecność zaledwie 1 % mas. tego kompleksu powoduje zanikanie niskotemperaturowego maksimum TL. Pojawia się nowe, szerokie, dominujące pasmo z maksimum około 210 K, a wyniki eksperymentu cząstkowego ogrzewania wykazały, że dominują głębokie (350 – 400 meV) stany pułpkowe dla dziur na cząsteczkach $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Dla domieszkowanej mieszaniny PVK/PBD dominuje pasmo z maksimum około 130 – 140 K, ale w widmie TL widoczne jest również ramię wysokotemperaturowe powyżej 210 K. To oznacza, że w układzie PVK/PBD + 1 % mas. $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ dominują pułpki typu ekscypleksowego, ale istnieją również głębokie pułpki umiejscowione na cząsteczkach emitera. Udział dwóch rodzajów pułpek został określony na podstawie dekonwolucji widm TL i obliczeń pola powierzchni pod wydzielonymi pasmami. Względny udział stanów pułpkowych na cząsteczkach emitera do wszystkich pułpek wynosi 60 % w matrycy PVK i 20 % w mieszaninie PVK/PBD. Ponadto, na podstawie wyników TL stwierdzono, że obecność cząsteczek emitera posiadającego duży moment dipolowy (około 6 D) [62] wpływa na energię aktywacji uwolnienia nośników ładunku z pułpek zapałkowanych na matrycy. Oddziaływanie nośników ładunku z przypadkowo ułożonymi dipolami cząsteczek domieszki powoduje, że energia niektórych stanów matrycy PVK/PBD położonych w sąsiedztwie molekuł emitera może być obniżona i te miejsca stanowią trochę głębsze pułpki w porównaniu do tych w niedomieszkowanej matrycy. Podobny efekt, przesuwania maksimum TL w stronę wyższych temperatur po wprowadzeniu polarnych cząsteczek został opisany w literaturze dla innej matrycy polimerowej [63].



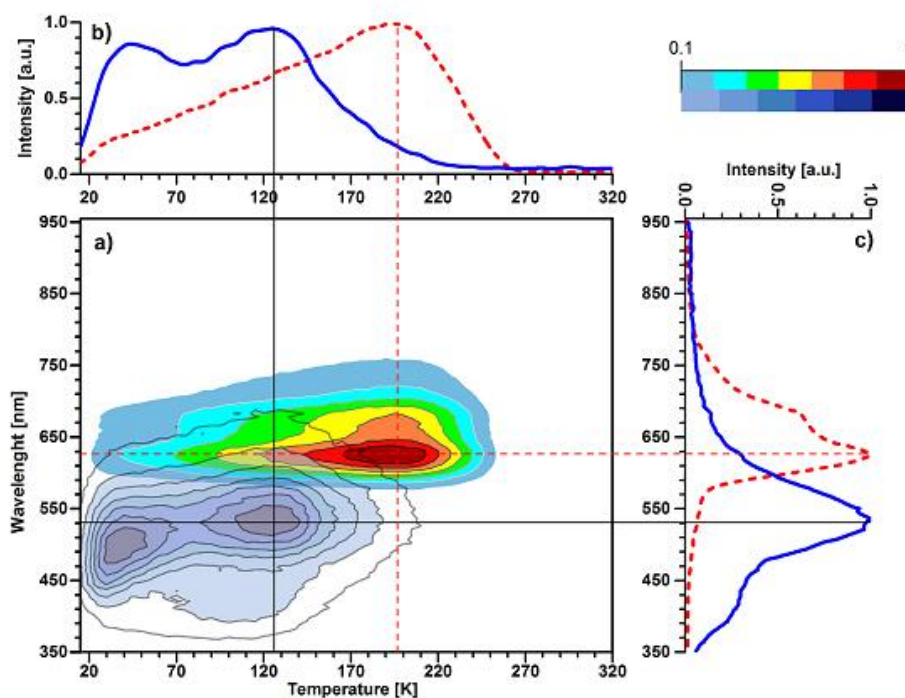
Rys. 3. Zaproponowany mechanizm występujący w obydwu matrycach (PVK i PVK/PBD) domieszkowanych $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Pełne strzałki wskazują procesy pułpkowania/depułpkowania nośników ładunku. Transfer ekscytynu mechanizmem Förstera jest zaznaczony niewypełnionymi strzałkami [**H7**].

Na podstawie mapy TL obrazującej wyniki SRTL stwierdzono, że dla obydwu matryc domieszkowanych 1 % mas. $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ maksimum emisji występuje w 530 nm i nie zmienia swojego położenia w trakcie eksperymentu TL. Porównanie widm TL i EL doprowadziło do wniosku, że cząsteczki $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ w obydwu matrycach tworzą głębokie pułpki dla dziur i jednocześnie stanowią

wydajne centra rekombinacji promienistej. Nawet dla stężenia 1 % mas., cząsteczki Ir(ppy)₃ działają, jako centra emisyjne, które efektywnie konkurują z innymi centrami obecnymi w matrycy PVK i mieszaninie PVK/PBD.

Na podstawie analizy i dyskusji uzyskanych wyników opisano i schematycznie zilustrowano mechanizmy przekazywania energii ekscytonu i ładunku prowadzących do generowania ekscytonów na cząsteczkach emitera Ir(ppy)₃ (Rys. 3) [H7].

W publikacji [H8] przeanalizowano procesy i mechanizmy mające wpływ na generowanie ekscytonów w układach matryca–emiter po wzbudzeniu optycznym oraz po wzbudzeniu wywołanym przepływem prądu elektrycznego. Do badań wybrano kompleks irydu z wydajną emisją światła o barwie głęboko czerwonej. Dwuwymiarowa mapa intensywności TL dla układu PVK + 1 % mas. Ir(btp)₂(acac) ewidentnie pokazuje, że dominujące maksimum emisyjne występuje ok. 630 nm i nie zmienia swojego położenia w zależności od temperatury (Rys. 4). W krzywej monochromatycznej TL dla tej długości fali dominuje szerokie pasmo z maksimum około 200 K. Kształt tej krzywej monochromatycznej TL jest podobny do krzywej TL dla PVK domieszkowanego Ir(ppy)₃ [H7].



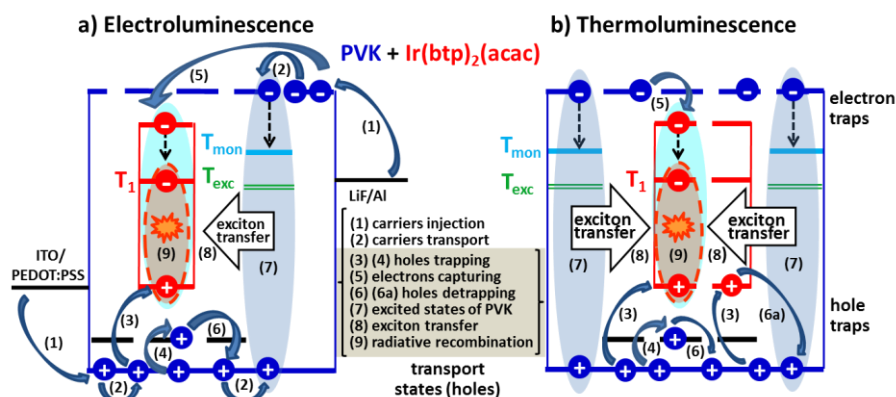
Rys. 4. Mapa TL dla warstwy PVK + 1 % mas. Ir(btp)₂(acac) (a); monochromatyczna krzywa TL zarejestrowana dla $\lambda = 630$ nm (b); rozkład spektralny światła emitowanego w temperaturze około 200 K (c). Dla porównania, pokazane są również analogiczne wyniki TL dla niedomieszkowanego PVK (krzywe koloru niebieskiego) [H8].

To wskazuje, że również w tym przypadku, poza obecnością stanów pułpkowych na matrycy PVK (o głębokości w zakresie od dziesiątek meV do ponad 200 meV) dominują głębokie pułpki zlokalizowane na cząsteczkach Ir(btp)₂(acac). Z porównania położenia poziomów HOMO PVK (5,8 eV) i Ir(btp)₂(acac) (5,2 eV) wynika, że w badanym układzie mogą występować pułpki dla dziur o głębokości nawet 0,6 eV.

Rozkłady spektralne światła emitowanego w całym zakresie temperaturowym eksperymentu TL oraz światła emitowanego przez PLEDy zbudowane w oparciu o badany układ pokazują, że generowane fotony pochodzą od ekscytonów trypletowych cząsteczek tego kompleksu irydu – widma EL i SRTL są identyczne [H8]. Dopiero przy wyższej gęstości prądu, tzn. wyższej koncentracji

nośników ładunku, w widmie EL wyraźnie jest widoczne pasmo emisyjne z maksimum około 420 – 440 nm, charakterystyczne dla PVK. Prowadzi to do wniosku, że w badanym układzie mechanizm rekombinacji promienistej jest taki sam dla obydwóch rodzajów wzbudzenia.

W przypadku badanego układu stany wzbudzone grup karbazolowych są transferowane do neutralnych cząsteczek emitera w wyniku daleko–zasięgowego oddziaływania dipol–dipol, tzn. mechanizmem Förstera (transfer mechanizmem Dexter jest mniej prawdopodobny z uwagi na małe stężenie emitera). Z obliczeń pola powierzchni pod krzywą widma fotoluminescencji wynika, że w badanym układzie prawie 90 % emisji pochodzi od cząsteczek emitera. Natomiast obliczenia teoretycznej wydajności transferu energii na podstawie zależności Förstera [4, 20] wskazują wartość na poziomie 43 %. To doprowadziło do konkluzji, że procesowi transferu energii ekscytonu z PVK do cząsteczek Ir(btp)₂(acac) towarzyszy proces dyfuzji ekscytonu w matrycy. Należy zauważyć, że przekazywanie energii ekscytonu z PVK do emitera konkuruje z pułapkowaniem ekscytonów w strukturalnych pułapkach matrycy PVK. Jednocześnie w obydwu zjawiskach występuje pułapkowanie nośników ładunku, głównie dziur, na cząsteczkach kompleksu irydu. Po optycznym wzbudzeniu w niskiej temperaturze, część generowanych par elektron–dziura zostaje zapułpkowanych, a następnie w wyniku dostarczenia energii termicznej rekombinują one promieniście. W przypadku wzbudzenia elektrycznego w temperaturze pokojowej, generowane są ekscytony w wyniku spotkania elektronów i dziur wstrzykniętych z przeciwnych elektrod. Procesy i mechanizmy występujące w zjawiskach EL i TL zostały schematycznie zilustrowane na Rys. 5.



Rys. 5. Zaproponowane diagramy ilustrujące procesy prowadzące do emisji światła w badanym układzie: w zjawisku elektroluminescencji w temperaturze pokojowej (a), w eksperymencie TL po wzbudzeniu optycznym w 15 K (b). Pełne strzałki wskazują kolejne, ponumerowane procesy występujące w badanym układzie. Procesy transferu ekscytonu są zaznaczone niewypełnionymi strzałkami. Pomiędzy diagramami są wymienione wszystkie procesy (od 1 do 9) występujące w zjawisku EL. Procesy występujące również w eksperymencie SRTL są zaznaczone na szarym tle [H8].

Jednakże, trzeba podkreślić, że w stanach z przeniesieniem ładunku (charge transfer – CT) zakres odległości rozdzielania nośników przeciwnego znaku może zawierać się od najbliższej sąsiadującej ze sobą pary jonów do promienia wychwytu r_c . Jest to dystans, dla którego energia termiczna jest równa energii oddziaływania kulombowskiego pomiędzy nośnikami. Przyjmuje się, że w materiałach o małej wartości ruchliwości nośników ładunku, rekombinacja jest typu Langevina z współczynnikiem β_L określonym zależnością [64]:

$$\beta_L = \frac{4\pi(D_h - D_e)}{r_c}$$

$$\text{gdzie: } r_c = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot k_B \cdot T},$$

D_h i D_e są współczynnikami dyfuzji, odpowiednio dla dziur i elektronów, e – ładunek elektronu, ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni, ϵ – stała dielektryczna ośrodka, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura. Elektron i dziura (bez udziału zewnętrznego pola elektrycznego) mogą uniknąć rekombinacji tylko w przypadku, gdy energia termiczna jest wystarczająca do przewyciężenia oddziaływania kulombowskiego. To oznacza, że wartość r_c wzrasta, gdy zmniejsza się temperatura. Zgodnie z wzorem na r_c , dla materiałów organicznych o małej przenikalności dielektrycznej (zazwyczaj 3–4) w temperaturze pokojowej ten dystans wynosi około 20 nm. Natomiast w temperaturze 20 K może osiągnąć wartość 270 nm. Wobec tego podczas eksperymentu TL uwalniane nośniki z coraz głębszych pułapek (w coraz wyższych temperaturach) będą przyciągane przez nośniki przeciwnego znaku (co prowadzi do rekombinacji) z odległości znacznie większych niż w zjawisku elektroluminescencji w temperaturze pokojowej. W trakcie eksperymentu TL ilość dostępnych nośników jest ograniczona. Nośnik uwolniony z pułapki może przyczynić się do emisji tylko jednego fotonu. W zjawisku elektroluminescencji, nośniki są dostarczane z elektrod do warstwy emisyjnej przez cały czas. Podczas procesu transportu, są pułapkowane w stanach zlokalizowanych na PVK i na cząsteczkach emitera, tak samo jak w trakcie eksperymentu TL. Jednak w zjawisku elektroluminescencji w temperaturze pokojowej lub wyższej czas przebywania nośników w tych pułapkach jest bardzo krótki.

Opisane mechanizmy i zaproponowany model wyjaśniający przyczynę generacji tylko ekscytonów na cząsteczkach emitera potwierdzają wyniki uzyskane dla PVK domieszkowanego kompleksami irydu emitującymi światło o barwie niebiesko–zielonej. Przetestowano dwa: wymieniony wcześniej Flrpic [H1, 18] oraz tri(2–(2,4–difluorofenylo)pirydyno) iryd ($\text{Ir}(\text{Fppy})_3$) [65]. Położenie poziomów HOMO i LUMO tych dwóch kompleksów irydu względem poziomów PVK wskazuje, że po ich umieszczeniu w tej matrycy, nie będą tworzyć pułapek dla dziur (jak to miało miejsce dla $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ oraz $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$), ale mogą formować głębokie pułapki dla elektronów (o głębokości 0,7 eV). Wpływ ich obecności na widma SRTL PVK przedstawiono w pracy [H9].

Dodanie 1 % mas. Flrpic do PVK powoduje (podobnie jak to miało miejsce dla dwóch wcześniej zastosowanych kompleksów irydu) znaczą redukcję pasma niskotemperaturowego (maksimum około 50 K). Monochromatyczna krzywa TL jest zdominowana przez szerokie pasmo z maksimum około 130 K. Jednak intensywność tego pasma jest znacznie większa niż dla niedomieszkowanego PVK. Podobne wyniki SRTL uzyskano po dodaniu do PVK 1 % mas. $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$. Te wyniki wskazują na dominującą populację pułapek o głębokości około 0,2 eV, czyli o głębokości takiej samej jak w czystym PVK. Analiza wyników rozkładu spektralnego światła emitowanego w całym zakresie temperaturowym eksperymentu TL wskazuje, że w wyniku uwalniania nośników ładunku z wszystkich rodzajów pułapek generowane są fotony pochodzące od ekscytonów trypletowych cząsteczek użytych kompleksów irydu. Bardzo podobne widma emisyjne zostały zarejestrowane podczas izotermicznego zaniku luminescencji w 15 K.

W pracy [H9] zbadano również wpływ poziomu domieszkowania na procesy pułapkowania i rekombinacji promienistej. Dodanie 5 % mas. Flrpic do PVK spowodowało redukcję całkowitej intensywności TL poniżej intensywności dwóch pasm obserwowanych dla niedomieszkowanego PVK. Stwierdzono, że jest to spowodowane efektem wygaszania stężeniowego stanów wzbudzonych i anihilacją tryplet–tryplet na cząsteczkach emitera. Zarejestrowano wzrost intensywności widm TL,

kiedy poziom domieszkowania był zmniejszany (1,0; 0,5; i 0,1 % mas.). Z obliczeń powierzchni pod widmami wynika, że obecność 1 % mas. Flrpic powoduje wzrost całkowitej intensywności TL prawie 8 razy w porównaniu do czystego PVK. Co ciekawe, zmniejszenie stężenia emitera o jeden rząd (z 1,0 do 0,1 % mas.) spowodowało wzrost całkowitej intensywności TL o 85 %.

Dla zakresu stosowanego stężenia Flrpic w PVK oszacowano koncentrację głębokich pułapek dla elektronów zlokalizowanych na cząsteczkach emitera oraz koncentrację stanów pułapkowych typu ekscymerowego lub dimerowego w PVK. Z obliczeń wynika, że przy zawartości 0,1 % mas. Flrpic koncentracja głębokich pułapek elektronowych wynosi około $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i jest bliska oszacowanej koncentracji miejsc pułapkowych dla dziur na PVK. Na tej podstawie wnioskowałem, że w PVK domieszkowanym tymi kompleksami irydu największa intensywność dominującego maksimum TL występuje, kiedy koncentracja elektronowych pułapek na cząsteczkach emitera jest zbliżona do koncentracji pułapek dziurowych na matrycy PVK. Należy dodać, że wpływ stężenia emitera na intensywność emisji w widmach PL uzyskanych w temperaturze pokojowej jest przeciwny do zaobserwowanego dla widm TL. Intensywność emisji pochodzącej od ekscytonów trypletowych kompleksu irydu w widmach PL rośnie wraz ze wzrostem zawartości Flrpic w PVK. Różny charakter zależności intensywności emisji od stężenia jest spowodowany tym, że wyniki fotoluminescencji określają zdolność obsadzenia stanów molekularnych (również poprzez transfer ekscytonów) i emisji związanej z ich dezaktywacją, a intensywność termoluminescencji zależy od zdolności migracji, pułapkowania i rekombinacji promienistej nośników ładunku.

Rozkłady spektralne światła emitowanego w temperaturach odpowiadających maksimum TL pokazują, że emisja występuje w tym samym zakresie z charakterystycznymi pasmami pochodzącymi od stanów trypletowych Flrpic, niezależnie od jego stężenia w PVK. Cząsteczki tych emiterów światła o barwie niebiesko-zielonej umieszczone w PVK stanowią silne centra rekombinacji promienistej. Nawet dla stężenia 0,1 % mas. emisja pochodzi prawie wyłącznie z ekscytonów trypletowych cząsteczek Flrpic. Na podstawie wyników TL i widm PL stwierdzono, że cząsteczki tych dwóch kompleksów irydu funkcjonują, jako dominujące centra emisyjne w PVK. Podobne wnioski przedstawiono wcześniej dla PVK i mieszaniny PVK/PBD domieszkowanej PAQ [H4], Ir(ppy)₃ [H7] oraz dla PVK z Ir(btp)₂(acac) [H8].

7.6 Podsumowanie

W ramach przedstawionego osiągnięcia naukowego uzyskałem wiele nowych wyników dla polimerowych urządzeń elektroluminescencyjnych z selektywną emisją z zakresu światła widzialnego lub emisją światła białego. Wykazano, że zaproponowana metoda wytwarzania i hermetyzacji pozwala otrzymywać PLEDy charakteryzujące się względnie stabilnymi parametrami pracy w trakcie przechowywania ich w warunkach atmosferycznych [H1, H2].

Pod moim kierunkiem zaprojektowano i zbudowano unikatowy w skali światowej system pomiarowy do spektralnie rozdzielczej termoluminescencji (SRTL) w zakresie 350–950 nm z możliwością pomiaru w zakresie od 15 do 325 K [H5–H9].

Przy wykorzystaniu metody termoluminescencji w zakresie 15–320 K wykonano badania procesów pułapkowania/depułpkowania i rekombinacji promienistej nośników ładunku w wybranych polimerach i polimerowych układach elektroluminescencyjnych. Wyniki TL oraz widma spektralnie rozdzielczej termoluminescencji porównywano z widmami elektroluminescencji oraz fotoluminescencji badanych układów. Wyznaczono poziomy pułapkowe i określono ich wpływ na

aktywność centrów rekombinacji obecnych w badanych materiałach. Analiza wyników pozwoliła znaleźć korelację pomiędzy wynikami SRTL a właściwościami emisyjnymi diod elektroluminescencyjnych [H4 – H9].

Na podstawie analizy wyników termoluminescencji dla niedomieszkowanych matryc wykazano, że w widmach SRTL dla PVK dominują trypletowe stany ekscymerowe [H3, H6], a dla mieszaniny PVK/PBD trypletowe stany ekscypleksowe [H6]. Natomiast w elektroluminescencji dla PVK dominują singletowe stany ekscymerowe, a dla PVK/PBD singletowe stany ekscypleksowe [H6]. Głębokość dominujących stanów zlokalizowanych w PVK wynosi 0,2 eV [H3 – H6], a w mieszaninie PVK/PBD dominują pułapki płytsze (około 0,15 eV) [H4 – H6].

Na podstawie wyników TL stwierdzono, że cząsteczki materiału nieemitującego światła tworzą głębokie pułapki dla dziur w polifluorenach. Ich obecność powoduje wygaszenie niepożądanego emisji pochodzącej od keto defektów na łańcuchach fluorenowych i zwiększenie wydajności elektroluminescencji [H5]. Fluorescencyjna domieszka PAQ tworzy w matrycy PVK i mieszaninie PVK/PBD głębokie pułapki dla elektronów i jednocześnie stanowi efektywny emiter światła o barwie głęboko niebieskiej [H4, H5].

Fosforescencyjny emiter światła o barwie zielonej – Ir(ppy)₃ tworzy głębokie pułapki dla dziur (~ 0,4 eV) w PVK i mieszaninie PVK/PBD. Wyznaczony względny udział tych stanów pułapkowych na cząsteczkach emitera do całej populacji pułapek wynosi 60 % w matrycy PVK i 20 % w mieszaninie PVK/PBD [H7].

Kompleks irydu emitujący światło o barwie czerwonej – Ir(btp)₂(acac) umieszczony w matrycy PVK tworzy dominującą populację głębokich pułapek dla dziur. Udowodniono, że po wzbudzeniu optycznym w niskich temperaturach i po wzbudzeniu wywołanym przepływem prądu w temperaturze pokojowej, mechanizm generowania ekscytonów trypletowych na cząsteczkach tego emitera umieszczonych w PVK jest taki sam. Wynika to z porównania widm SRTL i EL dla PVK domieszkowanego 1 % mas. Ir(btp)₂(acac) i szczegółowej analizy procesów występujących w obydwu zjawiskach [H8].

Domieszkowanie PVK kompleksami irydu emitującymi światło o barwie niebiesko-zielonej powoduje powstawanie głębokich pułapek elektronowych na cząsteczkach tych emiterów. Największa intensywność emisji w eksperymencie TL występuje, gdy koncentracja pułapek elektronowych jest zbliżona do koncentracji pułapek dla dziur występujących na matrycy PVK. Wykazano, że taka sytuacja ma miejsce dla koncentracji 0,1 % mas. FIrpic w PVK. Dla tego składu oszacowane wartości koncentracji pułapek dla nośników obydwu znaków są zbliżone i wynoszą około $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [H9].

Na podstawie widm SRTL wskazano, że obecność stosowanych emiterów tworzy nowy kanał transferu energii. Nawet dla małej koncentracji domieszki, cząsteczki te działają, jako centra rekombinacji promienistej, które efektywnie konkurują z innymi centrami rekombinacyjnymi obecnymi w matrycy PVK [H4, H7 – H9] i mieszaninie PVK/PBD [H4, H5, H7].

Dwa konkurencyjne mechanizmy: pułapkowanie nośników ładunku i transfer energii ekscytonu były brane pod uwagę w celu wyjaśnienia emisji pochodzącej tylko od cząsteczek emitera w PLEDach opartych na układach gospodarz-gość. W przypadku, kiedy nośniki ładunku są bezpośrednio pułapkowane na cząsteczkach domieszki i które jednocześnie stanowią efektywne centra rekombinacji promienistej, wtedy pułapkowanie nośników ładunku odgrywa dominującą rolę w zjawisku elektroluminescencji. Zaproponowany model z dominującym mechanizmem pułapkowania potwierdzają wyniki dla PVK i PVK/PBD domieszkowanymi emiterem fluorescencyjnym PAQ

[H4, H5], fosforescencyjnym Ir(ppp)₃ [H7] oraz dla PVK domieszkowanym Ir(btp)₂(acac) [H8], jak również Flrpic lub Ir(Fppy)₃ [H9]. Zbliżone koncentracje stanów pułpkowych dla nośników obydwu znaków prowadzą do uzyskania największej intensywności TL [H9].

Wykazałem, że metoda SRTL jest bardzo użyteczną techniką identyfikacji stanów pułpkowych i centrów rekombinacji promienistej w materiałach elektroluminescencyjnych. Umożliwia ona wstępne selekcjonowanie materiałów oraz optymalizowanie składu warstwy emisyjnej w celu uzyskania wydajnych OLEDów o pożądanej barwie emitowanego światła [H4 – H9].

7.7 Literatura

- [1] So F. (Ed.), Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications, *CRS Press Taylor and Francis Group*, Boca Raton, 2010.
- [2] T. Sekitani, T. Someya, Ambient electronics, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 100001–100013.
- [3] I. Glowacki, „Organiczne diody elektroluminescencyjne: postęp, problemy, perspektywy” w monografii Instytutu Tele- i Radiotechnicznego *Drukowana Elektronika w Polsce*, Ed. M. Jakubowska i J. Sitek, Warszawa, 2010, ISBN: 978-83-926-599-1-4, str. 144–155.
- [4] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, and K. Leo, White organic light-emitting diodes: Status and perspective, *Rev. Mod. Phys.* **85** (2013) 1245–1294.
- [5] <https://www.plusplasticelectronics.com/retail/samsung-to-mass-produce-mirror-oled-panels-in-2015>
- [6] Information Display January/February 2015 Issue 1, http://informationdisplay.org/Portals/InformationDisplay/IssuePDF/01_2015.pdf
- [7] D. Yu, Y-Q. Yang, Z. Chen, Y. Tao, Y-F. Liu, Recent progress on thin-film encapsulation technologies for organic electronic devices, *Optics Communications* **362** (2016) 43–49.
- [8] S. D. Hoath (Ed.), Fundamentals of Inkjet Printing, The Science of Inkjet and Droplets, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 2016.
- [9] <http://www.sijtechnology.com>
- [10] I. Glowacki, „Organiczne elementy i urządzenia elektroniczne: techniki wytwarzania i właściwości” *Przegląd Elektrotechniczny R.* **89** Nr 10 (2013) 61–64.
- [11] J. M. Hoey, A. Lutfurakhmanov, D. L. Schulz, and I. S. Akhatov, A Review on Aerosol-Based Direct-Write and Its Applications for Microelectronics, *Journal of Nanotechnology* **2012** (2012) Article ID 324380, 22 pages.
- [12] S. Chung, J. Jang, J. Cho, Ch. Lee, S-K. Kwon, and Y. Hong, All-Inkjet-Printed Organic Thin-Film Transistors with Silver Gate, Source/Drain Electrodes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 03CB05.
- [13] K-J. Baeg, D. Khim, J. Kim, D-Y. Kim, S-W. Sung, B-D. Yang, and Y-Y. Noh, Flexible Complementary Logic Gates Using Inkjet-Printed Polymer Field-Effect Transistors, *IEEE Electron Device Letters* **34** (2013) 126–128.
- [14] Ch. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano and S. Doi, Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15** (2014) 034203 (15pp).
- [15] Z. Li, H. Meng (Eds.), Organic Light-Emitting Materials and Devices, *Taylor and Francis*, Boca Raton, 2007.
- [16] H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang and X. Liu, Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 3259–3302.
- [17] H. Yersin (Ed.), Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 2008.
- [18] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir (III) complexes in organic semiconductor films, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 071104–3.
- [19] Ł. Skórka, M. Filapek, L. Zur, J. G. Małecki, W. Pisarski, M. Olejnik, W. Danikiewicz, and S. Krompiec, Highly Phosphorescent Cyclometalated Iridium(III) Complexes for Optoelectronic Applications: Fine Tuning of the Emission Wavelength through Ancillary Ligands, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 7284–7294.
- [20] B. Valeur, Molecular Fluorescence: Principles and Applications, *WILEY-VCH Verlag GmbH*, Weinheim 2002.
- [21] P. Stallinga, Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices, *John Wiley & Sons Ltd*, Chichester, 2009.
- [22] I. Glowacki, J. Jung, J. Ulanski, and A. Rybak, Conductivity Measurements, In: K. Matyjaszewski and M. Möller (eds.) *Polymer Science: A Comprehensive Reference* **2** 847–877, Amsterdam: *Elsevier BV*, 2012. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818013424>
- [23] S. Chen, Q. Wu, M. Kong, X. Zhao, Z. Yu, P. Jia and W. Huang, On the origin of the shift in color in white organic light emitting diodes, *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 3508–3524.

- [24] S. W. S. McKeever, Thermoluminescence of Solids, *Cambridge University Press*, Cambridge, 1985.
- [25] R. Schmechel, H. von Seggern, Electronic traps in organic transport layers, *phys. status solidi (a)* **201** (2004) 1215–1235.
- [26] **I. Glowacki**, J. Ulanski, Simultaneous measurements of thermoluminescence and thermally stimulated currents in poly(N–vinylcarbazole)/polycarbonate blends, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 1019–1025.
- [27] R. D. Burkhart and D. K. Chakraborty, Binding energies of triplet excimers in poly(N–vinylcarbazole) solid films from laser–based kinetic spectroscopy between 15 and 55K, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 4143–4147.
- [28] B. Luszczynska, E. Dobruchowska, **I. Glowacki**, J. Ulanski, F. Jaiser, X. Yang, D. Neher, A. Danel, Poly(N–vinylcarbazole) doped with a pyrazoloquinoline dye: A deep blue lighting–emitting composite for light–emitting diode applications, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 024505–4.
- [29] M. Chouiki, G. Boiteux, J. Davenas, V. Massardier, **I. Glowacki**, B. Luszczynska, A. Wypych, J. Ulanski, J. Niziol, P. Armatys, Optical studies of PPV based blends, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **416** (2004) 1/[257]–11/[267].
- [30] E. Dobruchowska, L. Okrasa, I. Glowacki, J. Ulanski, G. Boiteux, The “wet dog” effect in polymers as seen by thermoluminescence, *Polymer* **45** (2004) 6027–6035.
- [31] A. Mellinger, R. Singh, E. C. Gonzalez Z. Szamel, **I. Glowacki**, In situ observation of optically and thermally induced charge depletion in chromophore–doped cyclic olefin copolymers, *2004 Annual Report – Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP*, pp. 498–501.
- [32] F. C. Gonzalez, A. Mellinger, R. Gerhard–Mulhaupt, Z. Szamel, **I. Glowacki**, J. Ulanski, Thermoluminescence of poled polyethylene terephthalate films, *Proceedings – International Symposium on Electrets 2005*, 1612378, pp. 288–291.
- [33] P. Miskiewicz, A. Rybak, J. Jung, **I. Glowacki**, J. Ulanski, Y. Geerts, M. Watson and K. Müllen, Photogeneration and transport in thin films of p– and n–type discotic liquid crystals, *Synth. Met.* **137** (2003) 905–906.
- [34] J. Jung, A. Rybak, A. Slazak, S. Bialecki, P. Miskiewicz, **I. Glowacki**, J. Ulanski, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, Ž. Tomović, M.D. Watson, K. Müllen, Photogeneration and photovoltaic effect in blends of derivatives of hexabenzocoronene and perylene, *Synth. Met.* **155**, (2005) 150–156.
- [35] A. Rybak, J. Pflieger, J. Jung, M. Pavlik, **I. Glowacki**, J. Ulanski, Z. Tomovic, K. Müllen, Y. Geerts, Charge carrier transport in layers of discotic liquid crystals as studied by transient photocurrents, *Synth. Met.* **156** (2006) 302–309.
- [36] <http://www.kfm.p.lodz.pl>
- [37] V. Jankus and A. P. Monkman, Is Poly(vinylcarbazole) a Good Host for Blue Phosphorescent Dopants in PLEDs? Dimer Formation and Their Energy Level of Poly(N–vinylcarbazole) and Poly(N–Ethyl–2–Vinylcarbazole), *Adv. Funct. Mater.* **21** (2011) 3350–3356.
- [38] R. Grykien, B. Luszczynska, **I. Glowacki**, J. Ulanski, F. Kajzar, R. Zgarian, I. Rau, A significant improvement of luminance vs current density efficiency of a BioLED, *Opt. Mat.* **36** (2014) 1027–1033.
- [39] R. Grykien, B. Luszczynska, **I. Glowacki**, E. Kurach, R. Rybakiewicz, K. Kotwica, M. Zagorska, A. Pron, P. Tassini, M. Grazia Maglione, A. De Girolamo Del Mauro, T. Fasolino, R. Rega, G. Pandolfi, C. Minarini, Photo– and electroluminescent properties of bithiophene disubstituted 1,3,4–thiadiazoles and their application as active components in organic light emitting diodes, *Opt. Mat.* **37** (2014) 193–199.
- [40] R. Grykien, B. Luszczynska, **I. Glowacki**, F. Kajzar, and I. Rau, Pure DNA as an Efficient Electron Blocking Layer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **604** (2014) 213–221.
- [41] K. Durka, **I. Glowacki**, S. Luliński, B. Łuszczynska, J. Smętek, P. Szczepanik, J. Serwatowski, U. E. Wawrzyniak, G. Wesela–Bauman, E. Witkowska, G. Wiosna–Salyga and K. Woźniak, Efficient 8–oxyquinolinato emitters based on a 9,10–dihydro–9,10–diboraanthracene scaffold for applications in optoelectronic devices, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 1354–1364.
- [42] K. Kotwica, P. Bujak, D. Wamil, A. Pieczonka, G. Wiosna–Salyga, P. A. Gunka, T. Jaroch, R. Nowakowski, B. Luszczynska, E. Witkowska, **I. Glowacki**, J. Ulanski, M. Zagorska, and A. Pron, Structural, Spectroscopic, Electrochemical, and Electroluminescent Properties of Tetraalkoxydinaphthophenazines: New Solution–Processable Nonlinear Azaacenes, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 10700–10708.
- [43] G. Wiosna–Salyga, M. Góra, M. Zagórska, P. Toman, B. Łuszczynska, J. Pflieger, **I. Glowacki**, J. Ulański, J. Miecznikowski, A. Proń, Diketopyrrolopyrroles disubstituted with alkylated thiophenes: effect of the donor unit size and solubilizing substituents on their redox, photo– and electroluminescence properties, *RSC Adv.* **5** (2015) 59616–59629.
- [44] A. S. Kostyuchenko, G. Wiosna–Salyga, A. Kurowska, M. Zagorska, B. Luszczynska, R. Grykien, **I. Glowacki**, A. S. Fisyuk, W. Domagala, A. Pron, Effect of the electron–accepting centre and solubilising substituents on the redox, spectroscopic and electroluminescent properties of four oxadiazoles and a triazole disubstituted with bithiophene, *J Mater Sci* **51** (2016) 2274–2282.

- [45] R. Grykien, B. Luszczynska, **I. Glowacki**, L. Puntus, I. Pekareva, K. Lyssenko, F. Kajzar, I. Rau, C. A. Lazar, Electric field tunable light emitting diodes containing europium β -diketonates with [2.2]paracyclophane moiety, *Opt. Mat.* **57** (2016) 114–119.
- [46] M. A. McCarthy, B. Liu, E. P. Donoghue, I. Kravchenko, D. Y. Kim, F. So, A. G. Rinzler, Low-Voltage, Low-Power, Organic Light-Emitting Transistors for Active Matrix Displays, *Science* **332** (2011) 570–573.
- [47] **I. Glowacki**, E. Dobruchowska and J. Ulanski, Thermoluminescence of N-carbazolyl-substituted polysilanes, *Synth. Met.* **109** (2000) 139–142.
- [48] **I. Glowacki**, E. Dobruchowska, B. Luszczynska, J. Ulanski, Influence of carbazol-9-yl substitution in polysilanes on charge carrier trapping and recombination, *Macromol. Symp.* **212** (2004) 491–496.
- [49] E. Dobruchowska, **I. Glowacki**, J. Ulanski, J. Sanetra, J. Pielichowski, Thermoluminescence of poly(9-vinylcarbazole) modified by substitution with halogens, *Chem. Phys.* **348** (2008) 249–253.
- [50] D. Sainova, T. Miteva, H. G. Nothofer, U. Scherf, **I. Glowacki**, J. Ulanski, H. Fukijawa, D. Neher, Control of color and efficiency of light-emitting diodes based on polyfluorenes blended with hole-transporting molecules, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1810–1812.
- [51] **I. Glowacki**, E. Dobruchowska, D. Sainova, D. Neher, J. Ulański, Zwiększenie wydajności elektroluminescencji kopolimeru fluorenu poprzez domieszkowanie molekularne, *Kryształy Molekularne 2000, Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej AGH, Kraków 2000*, 72–74, ISBN 83–905100–4–9.
- [52] D. Sainova, D. Neher, E. Dobruchowska, B. Luszczynska, **I. Glowacki**, J. Ulanski, H.–G. Nothofer, U. Scherf, Thermoluminescence and electroluminescence of annealed polyfluorene layers, *Chem. Phys. Lett.* **371** (2003) 15–22.
- [53] B. Luszczynska, E. Dobruchowska, **I. Glowacki**, J. Ulanski, Ch. Ego, A. C. Grimsdale, K. Müllen, Influence of physical and chemical modification on charge carrier trapping and recombination processes in polyfluorenes, *J. Nanostruct. Polym. Nanocomp.* **3/4** (2007) 125–135.
- [54] L. Romaner, A. Pogantsch P. S. de Freitas, U. Scherf, M. Gaal, E. Zojer, E. J. W. List, The origin of green emission in polyfluorene-based conjugated polymers: On-chain defect fluorescence, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 597–601.
- [55] A. Kadashchuk, Y. Skryshevskii, A. Vakhnin, N. Ostapenko, V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, H. Bässler, Thermally stimulated photoluminescence in disordered organic materials, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 115205–10.
- [56] E. Mandowska, A. Mandowski, J. Świątek, Ultraweak Spectrally Resolved Thermoluminescence in Polymers, *Macromol. Sym.* **212** (2004) 251–256.
- [57] I. I. Fishchuk, A. K. Kadashchuk, A. Vakhin, Y. Korosko, H. Bässler, B. Souharce and U. Scherf, Transition from trap-controlled to trap-to-trap hopping transport in disordered organic semiconductors, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 115210–11.
- [58] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, A. Kadashchuk, I. Blonsky, S. Nespurek, D. S. Weiss and H. Bässler, Polaron effects on thermally stimulated photoluminescence in disordered organic systems, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 165218–8.
- [59] H. Bässler, Exciton and charge carrier transport in random organic solids *Disordered effect on relaxation processes* eds. R. Richert and A. Blumen (Berlin: Springer) 1994 pp. 485–507.
- [60] H. Bässler, Localized states and electronic transport in single component organic solids with diagonal disorder, *phys. status solidi (b)* **107** (1981) 9–54.
- [61] J. Ulanski, J. Sielski, **I. Glowacki** and M. Kryszewski, Transition from dispersive to non-dispersive hole transport in poly-N-vinylcarbazole/polycarbonate mixtures, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **27** (1992) 714–718.
- [62] H. A. Al-Attar, G. C. Griffiths, T. N. Moore, M. Tavasli, M. A. Fox, M. R. Bryce, A. P. Monkman, Highly efficient, solution-processed, single-layer, electrophosphorescent diodes and the effect of molecular dipole moment, *Adv. Funct. Mater.* **21** (2011) 2376–2382.
- [63] A. K. Kadashchuk, N. I. Ostapenko, N. V. Lukashenko, On the application of thermoluminescence for probing the energetic disorder in amorphous molecular solids, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **7** (1997) 99–103.
- [64] X.–H. Yang, F. Jaiser, D. Neher, Physical processes in polymer-based electrophosphorescent devices, in: H. Yersin (Ed.), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, pp. 221–258.
- [65] B. Lenkeviciute, M. Vitkus, G. Juska, K. Genevicius, Hybrid OLEDs with CdSSe $_{1-x}$ /ZnS core-shell quantum dots: An investigation of electroluminescence properties, *Synth. Met.* **209** (2015) 343–347.

Ireneusz Glowacki