

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Instytut Fizyki



**Wytwarzanie i charakterystyka cienkich warstw
zawierających związki cynku i glinu z 8-hydroksychinoliną
i jej pochodnymi do zastosowań w optoelektronice**

mgr Małgorzata Sypniewska

Promotor: dr hab. Beata Derkowska-Zielińska, prof. UMK

Promotor pomocniczy: dr Robert Szczęsny

Toruń, 2024

Podziękowania

Pani **dr hab. Beacie Derkowskiej-Zielińskiej, prof. UMK** dziękuję za opiekę naukową, cierpliwość, wyrozumiałość, nieocenioną pomoc oraz za możliwość realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

Pragnę również podziękować promotorowi pomocniczemu, Panu **dr Robertowi Szczęsnemu** za opiekę naukową, pomoc i możliwość realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

Pani **dr hab. inż. Aleksandrze Apostołuk** za wiarę we mnie, wsparcie, długie owocne rozmowy oraz wspólną pracę.

Pani **dr hab. Oksanie Krupce** i Panu **dr Vitaliemu Smokalowi** za pomoc w syntezie związków ZnStq użytych w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Pani **dr hab. Ewie Gondek, prof. PK** i Pani **dr inż. Monice Pokladko-Kowar** za pomoc w przygotowaniu struktur OLED, a także za wykonanie pomiarów charakterystyk diod.

Pracownikom Pracowni Analiz Instrumentalnych Wydziału Chemii UMK, za wykonanie pomiarów FTIR, SEM i EDX.

Panu **dr Piotrowi Kamedulskiemu** i Panu **dr Pawłowi Popielarskiemu** za użyczenie spektrofluorymetrów do badania fotoluminescencji.

Panu **dr hab. inż. Łukaszowi Skowrońskiemu, prof. PBŚ** i Pani **dr hab. Annie Kaczmarek-Kędzierze, prof. UMK** za wielokrotnie okazywaną pomoc i konsultacje naukowe.

Pracownikom Katedry Fizyki Stosowanej, Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UMK oraz pracownikom Katedry Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej Wydziału Chemii UMK za życzliwość i miłą atmosferę pracy.

Chciałbym podziękować Instytutowi Nanotechnologii w Lyonie (INL) i Instytutowi Nauk Stosowanych w Lyonie (INSA Lyon) oraz Panu **prof. Bruno Masenelliemu** i wszystkim członkom zespołu ds. materiałów i nanostruktur.

Przyjaciolom za nieocenione wsparcie emocjonalne, wiarę we mnie i wyrozumiałość, które pozwoliły mi na osiągnięcie tego celu.

Pracę dedykuję

MAMIE

Spis treści

Spis treści.....	5
Spis symboli i skrótów.....	7
Wprowadzenie i cele pracy.....	10
1. Cienkie warstwy i techniki ich otrzymywania.....	15
1.1. Definicja cienkiej warstwy.....	15
1.2. Techniki otrzymywania cienkich warstw.....	16
1.2.1. Spin-coating - technika powlekania obrotowego.....	17
1.2.2. Dip-coating - technika zanurzeniowa.....	19
2. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią.....	22
2.1. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego.....	22
2.2. Luminescencja.....	25
3. Półprzewodniki organiczne.....	28
3.1. Wprowadzenie do półprzewodników organicznych.....	28
3.2. Zastosowanie półprzewodników organicznych.....	30
3.2.1. Rys historyczny technologii OLED.....	30
3.2.2. Zalety i wady OLED.....	34
3.2.3. Budowa i działanie diody OLED.....	35
4. Materiały.....	39
4.1. Metalochinoliny.....	39
4.1.1. 8-hydroksychinolina.....	39
4.1.2. Alq ₃ - tris(8-hydroksychinolina) glinu.....	41
4.1.3. Znq ₂ - bis(8-hydroksychinolina) cynku.....	42
4.1.4. Pochodne metalochinoliny z grupą styrylową.....	43
4.2. Charakterystyka związków polimerowych.....	45
4.2.1. Poli(N-winylokarbazol) (PVK).....	45
4.2.2. Poli(3,4-etylenodioksytyofen) polistyrenosulfonian (PEDOT:PSS).....	46
4.3. Tlenek indowo-cynowy (ITO).....	47
4.4. Tlenek cynku (ZnO).....	47

5. Część eksperymentalna	50
5.1. Przygotowywanie cienkich warstw	50
5.2. Przygotowanie diod OLED	52
5.3. Metody pomiarowe.....	54
6. Wyniki i dyskusja.....	60
6.1. Tris(8-hydroksychinolina) glinu w matrycy polimerowej (PVK).....	61
6.1.1. Dioda OLED na bazie Alq ₃ :PVK	67
6.2. Bis(8-hydroksychinolina) cynku w matrycy polimerowej PVK (Znq ₂ :PVK).....	71
6.2.1. Dioda OLED na bazie Znq ₂ :PVK.....	74
6.3. Bis(8-hydroksychinolina) cynku z grupą styrylową w matrycy polimerowej PVK (ZnStq_R:PVK, gdzie R = H, Cl, OCH ₃).....	81
6.3.1. Diody OLED na bazie ZnStq_R:PVK (gdzie R= H, Cl, OCH ₃)	87
7. Hybrydowe cienkie warstwy ZnO:ZnStq_R:PVK.....	96
Podsumowanie i wnioski.....	104
Streszczenie	108
Abstract	109
Referencje.....	110
Dorobek naukowy	127

Spis symboli i skrótów

A – absorbancja

Al – glin

Alq₃ – tris(8-hydroksychinolina) glinu

b – stężenie roztworu

B_{max} – maksymalna jasność

BSE – elektrony wstecznie rozproszone

c – prędkość światła

Ca – wapń

d – grubość

E – energia promieniowania

E_F – poziom Fermiego

E_g – przerwa energetyczna

E_n, E_m – energie odpowiednich stanów w atomie

EDX – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii

EIL – warstwa wstrzykująca elektrony

EL – elektroluminescencja

EML – warstwa emisyjna

ETL – warstwa transportująca elektrony

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

FTIR-ATR – spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni

FWHM – szerokość połówkowa

HIL – warstwa wstrzykująca dziury

HOMO – najwyższy obsadzony orbital molekularny

HPLC – wysokosprawna chromatografia cieczowa

HTL – warstwa transportująca dziury

I – natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek

I_0 – natężenie wiązki padającej na ośrodek

IC – konwersja wewnętrzna

IR – podczerwień

ISC – przejście międzysystemowe

ITO – tlenek indowo-cynowy

LCD – wyświetlacz ciekłokrystaliczny

LED – dioda elektroluminescencyjna

LUMO – najniższy nieobsadzony orbital molekularny

Max CE – maksymalna wydajność prądowa

M_{qn} – metalochinolina

M_w – masa molowa

NaOH – wodorotlenek sodu

OLED – organiczna dioda elektroluminescencyjna

PEDOT:PSS – poli(3,4-etylenodioksytyofen) polistyrenosulfonian

PHOLED – fosforencyjna organiczna dioda elektroluminescencyjna

PL – fotoluminescencja

P-LED – polimerowa dioda elektroluminescencyjna

PVK – poli(N-winylokarbazol)

QLED – wyświetlacz wykorzystujący technologię kropek kwantowych i LED

RISC – proces odwrotnego przejścia międzysystemowego

R_p, R_s – współczynniki odbicia Fresnela

S_0, S_1, S_2, S_n – stany singletowe

SE – elektrony wtórne

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa/skaningowy mikroskop elektronowy

T_1, T_2 – stany trypletowe

TADF – aktywowana termicznie opóźniona fluorescencja

THF – tetrahydrofuran

U_T – napięcie progowe

w/v- stężenie wagowo-objętościowe

Z – prędkość wyciągania podłoża

ZnO – tlenek cynku

Znq₂ – bis(8-hydroksychinolina) cynku

ZnStq – bis(8-hydroksychinolina) cynku z grupą styrylową

α – współczynnik absorpcji

η – lepkość cieczy

λ_{Elmax} – położenie szczytowe maksymalnej emisji elektroluminescencji

λ_{ex} – wzbudzenie emisji

γ_{Lv} – stosunek oporu lepkiej cieczy do napięcia powierzchniowego

ρ – gęstość cieczy

Φ – praca wyjścia

Wprowadzenie i cele pracy

W ostatnich latach coraz większą rolę w przemyśle, mikro- i optoelektronice odgrywają urządzenia, w których wykorzystuje się półprzewodnikowe struktury cienkowarstwowe. Grubość tych warstw ma istotne znaczenie dla ich właściwości i zastosowań. Wybór technologii wytwarzania pokryć zależy od rodzaju nanoszonego materiału, podłoża czy wymaganej docelowej czystości warstwy. Jednocześnie, coraz większy potencjał aplikacyjny zyskują struktury cienkowarstwowe oparte na materiałach organicznych. Zastosowanie związków organicznych o właściwościach półprzewodnikowych w takich układach otwiera nowe możliwości rozwoju optoelektroniki. Ważną zaletą związków organicznych jest możliwość zmiany ich właściwości fizykochemicznych poprzez zaprojektowanie odpowiedniej struktury chemicznej. Warto też wspomnieć tutaj o możliwościach nakładania wielu warstw na dowolnym podłożu oraz otrzymywania dużych powierzchni różnymi i stosunkowo tanimi metodami, takimi jak np. mokre metody chemiczne. Obecnie materiały organiczne stosuje się już w diodach elektroluminescencyjnych tj. OLED (ang. *organic light-emitting diode*). Okazuje się, że w takich strukturach OLED dobrze sprawdzają się pochodne m.in. metalochinolin, które są zasadniczym przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej rozprawie.

Organiczne diody elektroluminescencyjne oparte na metalochinolinach były intensywnie badane w ciągu ostatnich lat i zaczynają być obecnie stosowane w produktach komercyjnych. Urządzenia, w których grubość aktywnej warstwy na ogół jest nie większa niż 500 nm, znalazły już szerokie zastosowanie w przemyśle. Monitory, telewizory i ekrany wyświetlaczy na bazie OLED, w porównaniu z wyświetlaczami ciekłokrystalicznymi LCD (ang. *liquid-crystal display*), posiadają dużo lepsze parametry obrazu, takie jak: szeroki kąt widzenia, emitowanie światła równomiernie rozproszonego, zasilanie niskim napięciem, duża jasność czy wysoki kontrast. Jednak wytwarzanie urządzeń wykorzystujących metalochinolinę jako warstwy transportującej elektrony lub warstwy emisyjnej nadal pozostaje wyzwaniem. Powodem są występujące trudności

w ich syntezie czy też potrzeba kontroli ich czystości chemicznej, grubości i procesu wytwarzania warstw, a także struktury molekularnej.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest opracowanie procedury otrzymywania oraz zbadanie właściwości fotofizycznych cienkich warstw organicznych zawierających nowo zsyntetyzowane metalochinoliny, tj. bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R, gdzie R = H, Cl lub OCH₃) zdyspergowane w poli(N-winylokarbazolu), tj. polimerze przewodzącym, który został użyty jako matryca polimerowa, a następnie ocena możliwości zastosowania tych warstw w strukturach typu OLED.

Hipotezę rozprawy można zdefiniować następująco:

Możliwe jest wytworzenie cienkich warstw metalochinolin Alq₃ i Znq₂ oraz pochodnej bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK metodą powlekania obrotowego i zastosowanie ich w diodach OLED w roli warstwy emisyjnej.

Należy zaznaczyć, że pochodna bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową jest nowym i potencjalnie przyszłościowym materiałem, który może wykazywać korzystne właściwości fizykochemiczne, np. emisję światła o dużej intensywności czy emisję o określonej długości fali. W pierwszej kolejności zostaną przedstawione właściwości cienkich warstw związku bazowego (odnośnika) tj. bis(8-hydroksychinoliny) cynku (Znq₂), jak również tris(8-hydroksychinoliny) glinu (Alq₃), który jest najbardziej rozpoznawalną metalochinoliną w optoelektronice. Wybór tych materiałów do analizy był podyktowany tym, że są one od wielu lat szeroko stosowane w różnych dziedzinach nauki i technologii, zwłaszcza w elektronice organicznej. W tej pracy stanowią one także materiał porównawczy do wspomnianych wyżej pochodnych. Istotnym elementem badań jest również analiza, jak formują się warstwy wytworzone z tych materiałów w połączeniu z polimerem, co ma na celu opracowanie metodologii wytwarzania takich pokryć dwuskładnikowych. W szczególności badania skupiają się na wytworzeniu jednolitej i równomiernej powłoki na podłożu, co jest kluczowe dla efektywności urządzeń optoelektronicznych. Innym

ważnym aspektem jest analiza jak połączenie z polimerem wpływa na właściwości luminescencyjne warstw. Dlatego też przeprowadzenie badań nad kompozytami metalochinolin z polimerem było kluczowym krokiem w zrozumieniu ich potencjału aplikacyjnego. W pracy będą również zaprezentowane wyniki badań otrzymane dla wytworzonych organicznych diod elektroluminescencyjnych o strukturze: ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/Znq₂:PVK/Al, ITO/PEDOT:PSS/ZnStq:PVK/Al (tj. maksymalna jasność i wydajność prądowa), w której warstwą aktywną była warstwa PVK z Alq₃, Znq₂ oraz pochodną metalochinoliny cynku z fragmentem styrylu (ZnStq:PVK). Istotnym aspektem jest również to, że badane cienkie filmy, jak i warstwy emisyjne w diodach OLED zostały wykonane metodą powlekania obrotowego, co stanowi potencjalną alternatywę dla naparowywania.

Zatem do celów szczegółowych pracy można zaliczyć:

- opracowanie metodologii wytwarzania cienkich warstw metalochinolin Alq₃ i Znq₂ oraz pochodnej bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK;
- zbadanie właściwości optycznych cienkich warstw metalochinolin Alq₃ i Znq₂ oraz pochodnej bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK;
- opracowanie procedury wytwarzania oraz ocena możliwości zastosowania metalochinolin Alq₃ i Znq₂ oraz pochodnej bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK otrzymywanych metodą powlekania obrotowego w strukturach typu OLED;
- ocena możliwości zastosowania hybrydowych struktur organiczno-nieorganicznych (ZnO:ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK w celu uproszczenia układów OLED poprzez eliminację warstwy wstrzykującej dziury (PEDOT:PSS).

Realizacja założeń pracy była przeprowadzana w następujących etapach:

1. W pierwszym etapie prace skupiały się na Alq₃ - najszerzej opisywanym związku w literaturze dotyczącym metalochinolin. Badania dotyczyły analizy fizykochemicznych właściwości cienkich warstw opartych o matrycę polimerową z dodatkiem Alq₃. W pracy użyty został polimer przewodzący PVK. Cienkie warstwy zostały osadzone metodą powlekania obrotowego. Dla wyżej wytworzonych warstw zmierzono absorpcję, luminescencję, a także wykonano pomiary FTIR w celu potwierdzenia składu chemicznego otrzymanych filmów oraz braku zachodzenia niepożądanych reakcji chemicznych w obrębie mieszaniny. Ponadto analizowano morfologię cienkich warstw bazując na obrazach SEM i mikroskopii konfokalnej. Warstwy Alq₃:PVK przebadano przede wszystkim pod kątem występowania ewentualnych zmian morfologicznych pokryć (np. ciągłości, jednorodności) spowodowanych dodatkiem chinolin. Ponadto analizowane były potencjalne oddziaływania międzycząsteczkowe. Wytworzona została również dioda OLED o strukturze ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al.

2. W drugim etapie prace skupiały się na bis(8-hydroksychinolinie) cynku, czyli Znq₂. Badania głównie dotyczyły analizy fizykochemicznych właściwości Znq₂ w matrycy polimerowej PVK. Dla uzyskanych warstw Znq₂:PVK zmierzono absorpcję, luminescencję, a także wykonano pomiary FTIR w celu potwierdzenia składu otrzymanych warstw. Morfologia cienkich warstw Znq₂:PVK została zobrazowana przy użyciu mikroskopii SEM oraz mikroskopii konfokalnej. W przypadku układu Znq₂:PVK przeprowadzono również eksperymenty odnoszące się do analizy zmian fazowych Znq₂ indukowanych termicznie i ich wpływu na widma absorpcyjne i luminescencyjne. Dodatkowo wykonano diodę OLED z Znq₂:PVK jako warstwą aktywną (ITO/PEDOT:PSS/Znq₂:PVK/Al).

3. W trzecim etapie badań, osadzono i przeanalizowano właściwości warstw PVK z dodatkiem pochodnej Znq₂ z grupą styrylową (tj. ZnStq:PVK). Cienkie warstwy zostały wykonane metodą powlekania obrotowego. Dla uzyskanych warstw zmierzono absorpcję, luminescencję, a także wykonano pomiary FTIR w celu potwierdzenia składu otrzymanych warstw. Morfologia cienkich folii została zobrazowana przy użyciu mikroskopii SEM i mikroskopii konfokalnej. W ostatnim etapie prac, wykonane zostały proste struktury OLED o następującej architekturze:

ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_R:PVK/Al, gdzie R = H, Cl lub OCH₃ (tj. podstawniki neutralny, elektronoakceptorowy, elektronodonorowy przy grupie styrylowej).

4. W ostatnim etapie wytworzono hybrydowe organiczno-nieorganiczne warstwy ZnStq_R z tlenkiem cynku (ZnO). Przeanalizowano wpływ domieszkowania ZnO na właściwości luminescencyjne i morfologię warstw, celem ich przyszłego zastosowania w diodach OLED.

Zawartość niniejszej pracy rozpoczyna spis symboli zastosowanych w rozprawie. Następnie przedstawiono wprowadzenie i cele pracy. W rozdziale 1 opisano pojęcie cienkiej warstwy oraz techniki ich otrzymywania. W szczególności skupiono się tutaj na technice powlekania obrotowego. W rozdziale 2 omówiono oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią. Rozdział 3 zawiera charakterystykę półprzewodników organicznych oraz organicznych diod elektroluminescencyjnych (historię OLED, zalety i wady oraz budowę i ich działanie). Struktury chemiczne oraz podstawowe właściwości wykorzystywanych materiałów organicznych (tris(8-hydroksychinolinę) glinu, bis(8-hydroksychinolinę) cynku, pochodne metalochinoliny z grupą styrylową), polimerów (poli-(N-winylokarbazol), poli(3,4-etylenodioksytiofen) polistyrenosulfonian) oraz tlenków (tlenek indowo-cynowy i tlenek cynku) omówiono w rozdziale 4. Rozdział 5 stanowi opis przygotowania cienkich warstw oraz diod OLED, a także prezentuje ogólną metodykę badań dotyczących wykorzystanych technik pomiarowych oraz charakteryzuje wykorzystaną w badaniach aparaturę pomiarową. Wyniki pomiarów dla cienkich warstw i diod OLED na bazie Alq₃:PVK, Znq₂:PVK i ZnStq_R:PVK oraz ich dyskusję zawarto w rozdziale 6. W rozdziale 7 skupiono się na hybrydowych warstwach ZnO:ZnStq_R:PVK. Na końcu pracy, przedstawiono podsumowanie przeprowadzonych badań prezentując kluczowe wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników, a pracę uzupełnia streszczenie rozprawy, spis literatury oraz opis dorobku naukowego autorki rozprawy.

1. Cienkie warstwy i techniki ich otrzymywania

1.1. Definicja cienkiej warstwy

Jednoznaczne zdefiniowanie pojęcia *cienka warstwa* jest stosunkowo trudne i początkowo określano ją jako strukturę, której grubości nie można było zmierzyć gołym okiem, a do jej pomiaru niezbędny był mikroskop [1]. Wraz z rozwojem technologii wytwarzania pokryć, za cienką warstwę uznawano warstwę wykonaną w próżni [2]. Jednakże takie określenie było mało precyzyjne ze względu na różnorodność stosowanych już wówczas technik wytwarzania cienkich powłok. Zatem zaproponowano, że cienka warstwa to taka, której maksymalną grubość jest szacowana na 10 μm , natomiast później wartość ta zmalała do 1 μm [3]. Można zatem stwierdzić, iż nie ma precyzyjnej definicji pojęcia *cienkiej warstwy*.

Optyczne właściwości cienkich warstw mogą różnić się od parametrów odpowiadających im materiałów litych. Tym bardziej dzięki połączeniu dwóch lub więcej warstw różnych związków chemicznych, istnieje szansa otrzymania materiałów, które znajdą zupełnie nowe zastosowania niż tworzące je składniki. Cienkie filmy są wykorzystywane w wielu dziedzinach nauki i przemysłu, takich jak elektronika, optoelektronika, fotowoltaika czy szeroko rozumiana nanotechnologia [3]. Połączenie związku organicznego, metaloorganicznego czy nieorganicznego może w konsekwencji doprowadzić do uzyskania materiału o jeszcze bardziej zaawansowanych właściwościach niż to wynika z właściwości poszczególnych materiałów. Wytworzone warstwy związków półprzewodnikowych z nanocząstkami można wykorzystać do produkcji nowoczesnych ogniw fotowoltaicznych czy diod elektroluminescencyjnych. W optyce, nanocząstki mogą być z kolei wykorzystane do wytwarzania zaawansowanych materiałów optycznych o specjalnych właściwościach, takich jak kontrola przejrzystości lub emisji światła [3].

1.2. Techniki otrzymywania cienkich warstw

Istotny wpływ na właściwości fizyczne otrzymywanych cienkich warstw ma metoda ich wytwarzania. Do najbardziej popularnych metod otrzymywania takich filmów należą:

a) Fizyczne osadzanie z fazy gazowej PVD (ang. *Physical Vapor Deposition*)

Warstwa w tej metodzie formowana jest w wyniku osadzenia par nanoszonego materiału na podłoże. Filmy mogą być nakładane na podłoża zimne, ale także podgrzewane [4]. Proces powstawania cienkich warstw metodą PVD jest następujący: (i) wytworzenie par nanoszonego materiału, (ii) transport par w kierunku podłoża, (iii) osadzanie par na podłożu [5].

Do procesów PVD należą między innymi naporowanie (które najczęściej używane jest do nanoszenia cienkich warstw metalicznych) i rozpylanie (polega na wytworzeniu par w wyniku rozpylania metalowej katody jonami gazu szlachetnego) [5].

b) Chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD (ang. *Chemical Vapour Deposition*)

Metoda ta polega na osadzaniu powłok w wyniku cieplnej aktywacji procesu reakcji chemicznej gazowych prekursorów z nagrzanym podłożem. Powstające w wyniku metody CVD cienkie filmy charakteryzują się dużą czystością. Metodę chemicznego osadzania z fazy gazowej dzieli się na techniki niewspomagane np. APCVD (ang. *Atmospheric Pressure CVD*) czy LPCVD (ang. *Low-Pressure CVD*) [6] i wspomagane MOCVD (ang. *Metalorganic CVD*), PECVD (ang. *Plasma-Enhanced CVD*) czy PACVD (ang. *Plasma Assisted CVD*) [5].

c) Nanoszenie warstw epitaksjalnych

Epitaksja jest to technika wzrostu warstw na monokrystalicznych podłożach, która jest stosowana do wytwarzania warstw przewodników, izolatorów, a także półprzewodników [5]. Wśród metod nanoszenia warstw epitaksjalnych można wyodrębnić: epitaksję z wiązki molekularnej MBE (ang. *Molecular Beam Epitaxy*), epitaksję z fazy gazowej VPE (ang. *Vapor Phase Epitaxy*), czy epitaksję z fazy ciekłej LPE (ang. *Liquid Phase Epitaxy*) [3].

d) Osadzanie z fazy ciekłej

Metody osadzania warstw z roztworów są stosunkowo nieskomplikowane, cechują się niskim kosztem oraz są alternatywą dla metod próżniowych. Najważniejszym elementem procesu jest przygotowanie roztworu lub zawiesiny, z którego jest наносzona warstwa. Osadzanie na danym podłożu odbywa się za pomocą m.in. powlekania obrotowego (*spin-coating*) czy techniki zanurzeniowej (*dip-coating*). Metody te są często stosowane w laboratoriach badawczych ze względu na łatwość przełożenia tych technik ze skali laboratoryjnej na przemysłową [3].

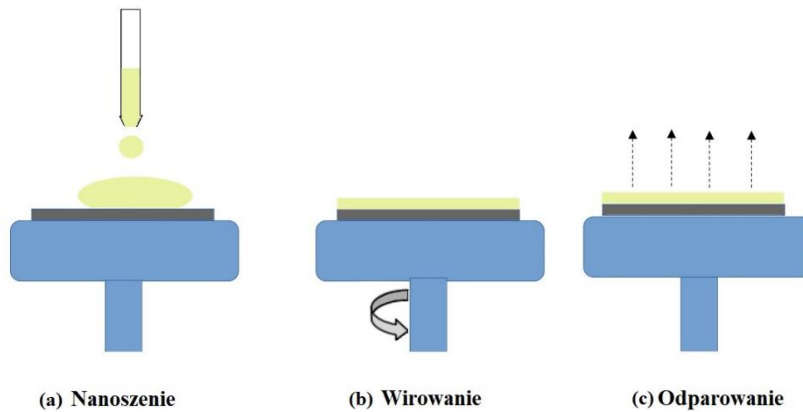
Podsumowując, ogromny wpływ na właściwości cienkich warstw ma metoda ich wytwarzania, a także parametry poszczególnych etapów tego procesu. Wybór sposobu wytwarzania cienkiej folii zależy od rodzaju materiału z jakiego ona ma być wytworzona, a także od wielkości powierzchni, którą warstwa ma pokrywać. Ponadto ważne są względy ekonomiczne. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono dwie najbardziej rozpowszechnione metody otrzymywania cienkich warstw z fazy ciekłej.

1.2.1. Spin-coating - technika powlekania obrotowego

Spin-coating, lub inaczej powlekanie obrotowe, to technika nakładania cienkich warstw z wykorzystaniem siły odśrodkowej. W technice tej można wyróżnić trzy etapy:

1. nanoszenie roztworu na podłoże: materiał rozpuszczony (lub zdyspergowany w przypadku zawiesin) w rozpuszczalniku nakładany jest w postaci kropli (kropel) na środek oczyszczonego podłoża (**Rys. 1.1.(a)**);
2. wirowanie, które można podzielić na dwa etapy:
 - a. gdy następuje przyspieszenie wirowania, roztwór spływa w stronę krawędzi podłoża w wyniku działania siły odśrodkowej, a jego nadmiar jest usuwany;
 - b. gdy wirowanie odbywa się ze stałą szybkością to wynikiem jest zmniejszenie grubości warstwy (**Rys. 1.1.(b)**);

3. odparowanie: przepływające powietrze powoduje odparowanie rozpuszczalnika (**Rys. 1.1.(c)**). Ten etap determinuje ostateczną grubość warstwy.



Rys. 1.1. Schemat nanoszenia cienkich warstw metodą powlekania obrotowego.

Grubość cienkich warstw d wytworzonych metodą powlekania obrotowego jest w ogólności proporcjonalna do odwrotności pierwiastka kwadratowego z prędkości wirowania [3]:

$$d \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}}, \quad (1.1)$$

gdzie: ω – prędkość kątowa (prędkość wirowania).

W zależności od rodzaju substancji powlekającej i rozpuszczalnika, możliwe jest uzyskanie warstw o grubości od kilkudziesięciu nm do kilkuset μm .

Metoda powlekania obrotowego jest szeroko stosowana w nauce i przemyśle. Jednakże w obu przypadkach niezbędne jest uzyskanie dokładnych danych dotyczących procesu wytwarzania cienkich warstw, zarówno z teoretycznego i doświadczalnego punktu widzenia [7]. Po pierwsze, przyspieszenie odśrodkowe prowadzi do rozprzestrzeniania się badanego materiału i skutkuje pozostawieniem cienkiej warstwy na wybranym podłożu. Końcowa grubość filmu zależy od parametrów wybranych w procesie wirowania (prędkość obrotów, przyspieszenie) oraz od właściwości materiału, czyli jego lepkości, szybkości suszenia [7]. Dodatkowo warto wspomnieć, że nawet

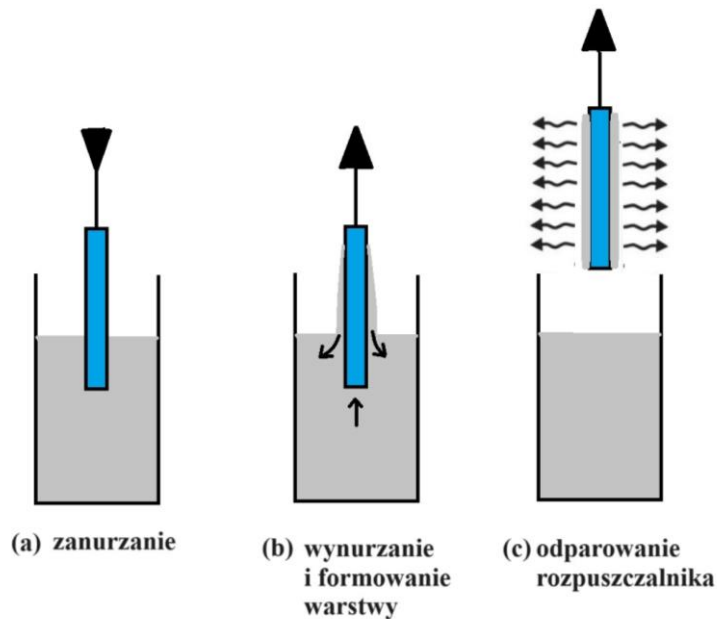
niewielkie różnice w parametrach określających proces powlekania wirowego, mogą spowodować duże zmiany w grubości i jakości osadzanych warstw [7].

W procesie powlekania obrotowego istotne jest współistnienie siły odśrodkowej z siłami przylegania, napięciem powierzchniowym oraz lepkością, która zależy głównie od stopnia odparowania rozpuszczalnika [7]. Współczesne spin-coatery (urządzenia do nakładania warstw metodą powlekania obrotowego) umożliwiają zaprogramowanie parametrów technologicznych otrzymywania powłok (tj. prędkości i czasu wirowania).

1.2.2. Dip-coating - technika zanurzeniowa

Technika dip-coating (**Rys. 1.2.**) jest to metoda tworzenia warstw przy wykorzystaniu siły grawitacji. Metoda ta polegająca na zanurzaniu podłoża w roztworze z badanym związkami. Możemy wyróżnić następujące etapy tej techniki:

- a) zanurzenie: podłoże zanurzane jest w roztworze z określoną stałą prędkością; po wprowadzeniu podłoża do roztworu, pozostaje ono tam przez określony czas;
- b) wynurzenie z formowaniem się warstwy: cienka powłoka osadza się na podłożu podczas jego wyciągania, odbywającego się ze stałą prędkością;
- c) odparowanie rozpuszczalnika: rozpuszczalnik odparowuje z cieczy, tworząc cienką warstwę; w przypadku lotnych rozpuszczalników, m.in. alkoholi, odparowanie rozpoczyna się już podczas etapu wynurzania.



Rys. 1.2. Schemat nanoszenia cienkich warstw metodą dip-coating.

W trakcie drugiego etapu, warstwa cieczy dzieli się na warstwę unoszącą się wraz z podłożem oraz na warstwę, która płynie ku dołowi. Ostateczna grubość cienkiego filmu zależna jest od warstwy poruszającej się ku górze. Wpływ na grubość ma szybkość wynurzania podłoża z roztworu. Dodatkowo na grubość formowanych filmów wpływ mają siły lepkości pomiędzy podłożem poruszającym się ku górze a roztworem, siła bezwładności, która występuje na granicy cieczy unoszącej się wraz z podłożem i cieczy spływającej z podłoża, a także wypadkowa siła napięcia powierzchniowego [3].

W przypadku, gdy dwa parametry, tj. lepkość cieczy i szybkość wynurzania, są na tyle duże, aby zmniejszyć krzywiznę menisku, wówczas grubość tworzącej się warstwy można zdefiniować jako [3]:

$$d = a \sqrt{\frac{\eta Z}{\rho g}}, \quad (1.2)$$

gdzie: Z – prędkość wyciągania podłoża,

ρ – gęstość cieczy,

g – przyspieszenie ziemskie,

a – stała proporcjonalności,

η – lepkość cieczy.

W przypadku, gdy wspomniane wyżej dwa parametry mają wartości na tyle małe, by nie zachodziła powyższa zależność (1.2), to równowaga ta jest determinowana przez parametr γ_{LV} oznaczający stosunek oporu lepkiej cieczy do napięcia powierzchniowego. Wówczas grubość warstwy można zdefiniować następująco [3]:

$$d = 0,94 \cdot \sqrt[6]{\frac{(\eta Z)^4}{\gamma_{LV}} \cdot (\rho g)^3}, \quad (1.3)$$

gdzie: η – lepkość cieczy,

Z – prędkość wyciągania podłoża,

ρ – gęstość cieczy,

g – przyspieszenie ziemskie.

W niniejszej rozprawie doktorskiej wszystkie warstwy zostały wytworzone przy użyciu metody powlekania obrotowego, ze względu na:

- możliwość uzyskania jednorodnych i równomiernych warstw o kontrolowanych grubościach przez dostosowanie parametrów procesu, takich jak prędkość obrotowa i czas wirowania;
- szybkość i efektywność procesu powlekania obrotowego, który dodatkowo pozwala na pokrycie dużych powierzchni;
- wszechstronność techniki, ponieważ może być stosowana zarówno do materiałów nieorganicznych i organicznych.

Wyżej wymienione zalety sprawiają, że metoda powlekania obrotowego jest idealnym wyborem do wytwarzania warstw w ramach badań przeprowadzonych w tej pracy.

2. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią

2.1. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego

Absorpcja jest zjawiskiem polegającym na pochłanianiu energii promieniowania elektromagnetycznego przez materię. Promieniowanie to ma jednocześnie charakter zarówno falowy, jak i korpuskularny. Charakter falowy promieniowania elektromagnetycznego określają takie wielkości jak długość (λ) i częstotliwość fali (ν). W odniesieniu do charakteru korpuskularnego, wiązkę promieniowania określa się jako zbiór kwantów energii. Energię pojedynczego kwantu, czyli fotonu opisuje poniższe równanie [8-10]:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.1)$$

gdzie: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ – stała Plancka,

c – prędkość światła 299 792 458 m/s,

E – energia promieniowania.

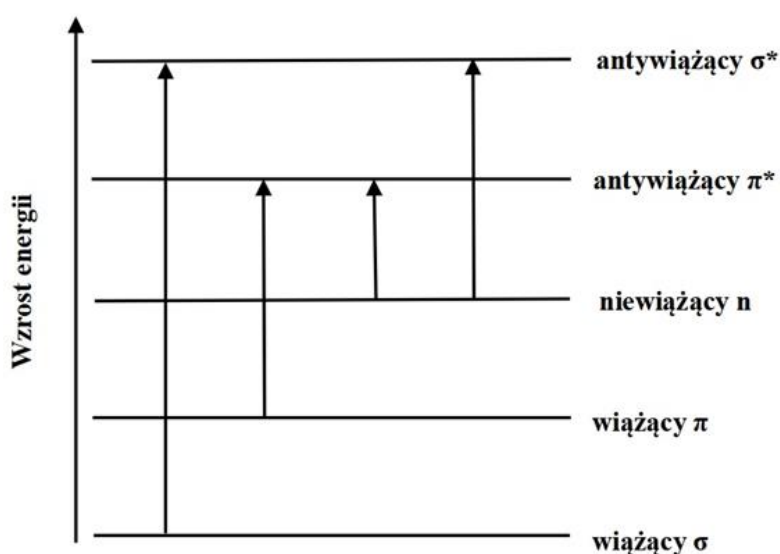
Promieniowanie elektromagnetyczne o określonej energii padając na atom, może spowodować przejścia elektronowe, będące skutkiem zaabsorbowania kwantu (fotonu) o odpowiedniej energii. Prawdopodobieństwo takiego przejścia elektronu pomiędzy poszczególnymi stanami określone jest przez tzw. *reguły wyboru*. Poniżej przedstawione są dwie najważniejsze z nich [8]:

- aby absorpcja promieniowania mogła nastąpić, muszą istnieć takie dwa stany kwantowe Ψ_m , Ψ_n , których różnica energii odpowiada energii promieniowania padającego. Regułę tą możemy zapisać następująco:

$$E_n - E_m = h\nu, \quad (2.2)$$

- absorpcja promieniowania jest związana ze zmianą momentu dipolowego cząsteczki (μ).

W związkach organicznych możliwe są przejścia elektronowe przedstawione na **Rys.2.1.**, gdzie σ i π są orbitalami wiążącymi, σ^* i π^* antywiązącymi, a n orbitalem niewiązącym. O wzbudzeniu elektronowym mówi się, gdy w wyniku absorpcji promieniowania następuje przeniesienie elektronu z orbitalu o niższej energii na wolny orbital o wyższej energii.



Rys. 2.1. Schemat przejść elektronowych dla poszczególnych orbitali.

Zależności pomiędzy fizycznymi właściwościami danych związków chemicznych, a ilością zaabsorbowanej przez nie energii znane jako prawa Lamberta i prawem Lamberta-Beera sformułowane są następująco [8]:

I prawo absorpcji (prawo Lamberta)

Wiązka promieniowania po przejściu przez ośrodek o grubości d ulega osłabieniu i zachodzi równość:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}, \quad (2.3)$$

gdzie: I – natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek,

I_0 – natężenie wiązki padającej na ośrodek,

α – współczynnik absorpcji dla badanej substancji.

Dla absorbancji A będącej miarą zdolności pochłaniania promieniowania, zachodzi związek:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.4)$$

Inaczej mówiąc, absorbancja jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej, jeśli wiązka promieniowania monochromatycznego przechodzi przez jednorodny ośrodek absorbujący [8].

II prawo absorpcji (prawo Lamberta- Beera)

Jeśli współczynnik absorpcji rozpuszczalnika jest równy zero, to absorbancja promieniowania monochromatycznego przechodząca przez jednorodny roztwór jest wprost proporcjonalna do grubości warstwy (d) i stężenia roztworu danej substancji (b) [8]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \alpha b d, \quad (2.5)$$

gdzie: I - natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek,

I_0 – natężenie wiązki padającej na ośrodek,

α – współczynnik absorpcji charakterystyczny dla badanej substancji,

b – stężenia roztworu danej substancji,

d – grubość warstwy.

III prawo absorpcji (prawo addytywności)

W przypadku, gdy w badanym roztworze znajduje się więcej niż jedna substancja absorbująca, to całkowitą absorbancję roztworu określa się jako sumę absorbancji poszczególnych składników [8]:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n, \quad (2.6)$$

gdzie: A_1, A_2, \dots, A_n to absorbancje poszczególnych składników.

2.2. Luminescencja

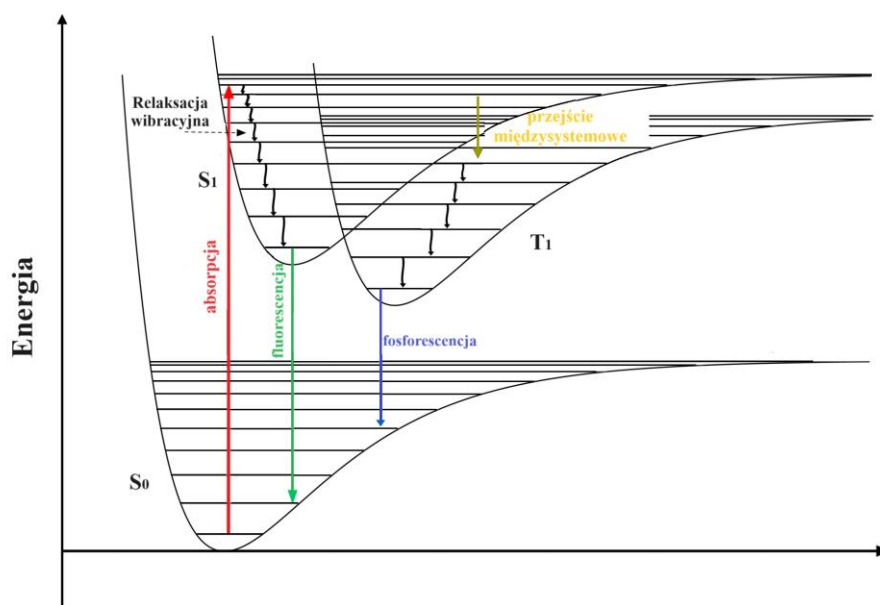
Energia absorbowana przez układ jest emitowana w postaci ciepła, zmian konformacyjnych w cząsteczkach lub emisji promieniowania (luminescencji). Pierwotnie luminescencją nazywano promieniowaniem, które nie jest pochodzenia termicznego. W 1888 roku Wiedemann [11] zaproponował, żeby luminescencją określać takie promieniowanie, które stanowi nadwyżkę nad promieniowaniem temperaturowym. Taka definicja była niepełna, ponieważ nie rozróżniała luminescencji od innych rodzajów promieniowania (np. światła odbitego i rozproszonego), dlatego Wawiłow [11] zaproponował jej uogólnienie i luminescencja została określona jako nadwyżka promieniowania ciała nad jego promieniowaniem temperaturowym w danej częstotliwości widmowej i w danej temperaturze, która nie zanika natychmiast po przerwaniu wzbudzenia [8, 11, 12].

W zależności od sposobu wzbudzenia emisji wyróżniane są różne rodzaje luminescencji [12]: fotoluminescencja (wzbudzana promieniowaniem elektromagnetycznym), elektroluminescencja (wzbudzenie następuje w polu elektrycznym), chemiluminescencja, katodoluminescencja, sonoluminescencja, termoluminescencja czy tryboluminescencja. W kontekście niniejszej pracy istotne są zjawiska foto- i elektroluminescencji.

Jak wspomniano wcześniej, fotoluminescencja to rodzaj luminescencji, której energia pochodzi z promieniowania elektromagnetycznego. W zależności od zaistniałego mechanizmu przejść elektronowych wyróżnia się dwa rodzaje fotoluminescencji: fluorescencję i fosforescencję. Procesy zachodzące w cząsteczkach absorbujących promieniowanie ilustruje schematycznie diagram Jabłońskiego (**Rys. 2.2.**), który przedstawia uproszczony układ kilku najniższych stanów elektronowych, w jakich może się znaleźć cząsteczka.

W wyniku absorpcji cząsteczka zostaje wzbudzona z singletowego stanu podstawowego S_0 do jednego z singletowych stanów wzbudzonych S_1 . Następnym procesem jest *relaksacja wibracyjna* do podstawowego stanu wibracyjnego wzbudzonego stanu elektronowego S_1 , podczas której nadmiar energii przekazywany jest do otoczenia pod postacią ciepła [13, 14].

Następującemu przejściu ze wzbudzonego stanu singletowego S_1 do stanu podstawowego S_0 towarzyszy emisja fotonu, zatem jest to przejście promieniste, które nazywane jest fluorescencją, jeśli zachodzi między stanami o tej samej krotności. Szybkość tego procesu jest rzędu 10^8 s, a czas życia fluorescencji wynosi zazwyczaj 10^{-9} s [13, 14].



Rys. 2.2. Uproszczony diagram Jabłońskiego przedstawiający procesy zachodzące w cząsteczce po wzbudzeniu światłem.

Cząsteczka znajdująca się w stanie elektronowym S_1 może również przejść do stanu trypletowego T_2 , co nazywa się przejściem międzysystemowym (ISC, ang. *intersystem crossing*). Ze stanu trypletowego może nastąpić przejście do singletowego stanu podstawowego, które nazywa się fosforescencją. Przejście międzysystemowe jest wzbronione, ale ze względu na sprzężenie spin-orbital można zaobserwować emisję, która wynosi około od 10^3 do 1 s $^{-1}$, a czas życia od milisekundy do nawet sekundy [13, 14]. Analizując diagram Jabłońskiego (**Rys. 2.2.**) można zauważyć, że energia absorpcji jest wyższa od energii emisji fluorescencji, a co za tym idzie fluorescencja pojawia się na dłuższych długościach fal, co jest nazywane *przesunięciem Stokesa* [14].

Cząsteczka znajdująca się w stanie wzbudzonym powraca do stanu podstawowego w wyniku emisji światła. Intensywność fluorescencji określa się poprzez

tzw. *wydajność kwantową*, która jest stosunkiem liczby wyemitowanych fotonów do liczby fotonów zaabsorbowanych [13]. *Czas życia* lub *czas zaniku* fluorescencji, to średni czas jaki cząsteczka przebywa w stanie wzbudzonym [13].

Luminescencja, która polega na emisji światła pod wpływem przyłożonego napięcia zewnętrznego nazywa się elektroluminescencją (EL). Jest to zjawisko, na którym opiera się m.in. działanie diody OLED, gdzie elektroluminescencja jest wynikiem rekombinacji ekscytonu (utworzonej pary elektron-dziura) podczas wstrzykiwania dziur i elektronów w warstwie emisyjnej [15, 16].

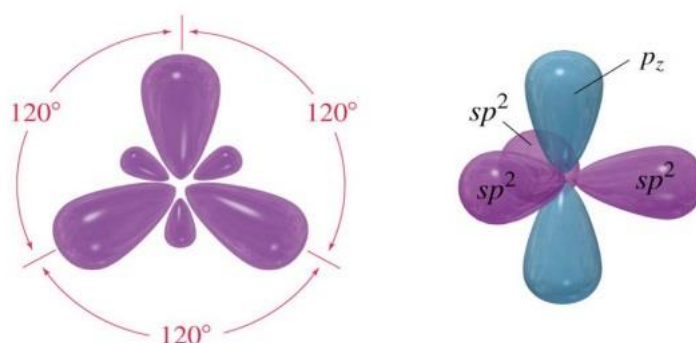
Różnica w elektroluminescencji i fotoluminescencji jest taka, że fotoluminescencja zachodzi po absorpcji fotonu, podczas gdy elektroluminescencja zachodzi po przyłożeniu prądu przemiennego do półprzewodnika. Dodatkowo fotoluminescencja zależy głównie od optycznych właściwości użytego materiału, a elektroluminescencja może zależeć od innych czynników, na przykład właściwości elektrycznych materiałów. Odmienny mechanizm emisji między zjawiskami elektroluminescencji i fotoluminescencji może również powodować zmiany w intensywnościach, a nawet zmiany w długościach fali emisji.

3. Półprzewodniki organiczne

3.1. Wprowadzenie do półprzewodników organicznych

Materiały (ze względu na przewodnictwo) dzieli się na trzy grupy: przewodniki, półprzewodniki oraz izolatory, a podziału tego dokonuje się na podstawie wartości przerwy energetycznej wynikającej z teorii pasmowej.

Półprzewodniki organiczne to związki organiczne, które otwierają nowe możliwości w rozwoju elektroniki. Do ich zalet należy niewątpliwie to, że można w szerokim zakresie modyfikować ich budowę chemiczną, co skutkuje zmianami właściwości fizykochemicznych. Do półprzewodników organicznych zalicza się związki małowczątkowe zawierające układ naprzemiennych wiązań pojedynczych oraz podwójnych. Układ takich wiązań nazywa się wiązaniami sprzężonymi i on właśnie umożliwia transport elektronów czy dziur [17, 18]. W półprzewodnikach organicznych obserwowany jest układ sprzężonych wiązań π , które tworzy się z p-orbitalu atomów węgla o hybrydyzacji trygonalnej (sp^2 - czyli hybrydyzacji, w której trzy orbitale są skierowane do naroży trójkąta równobocznego i leżą w jednej płaszczyźnie, prostopadle do płaszczyzny wiązań σ (Rys. 3.1.)).



Rys. 3.1. Graficzne przedstawienie hybrydyzacji sp^2 . Zaczerpnięte z [19].

Półprzewodniki organiczne z wiązaniami π -sprzężonymi, dzieli się na układy zawierające:

- podwójne wiązania węgiel-węgiel,
- pierścień heterocykliczny lub aromatyczny,
- związki mieszane [20, 21].

W przypadku bocznego nakładania się orbitali atomowych dwóch sąsiednich atomów, które są prostopadłe do płaszczyzny orbitali sp^2 , dochodzi do powstania dwóch orbitali molekularnych typu π : orbitalu wiążącego π , który jest obsadzony elektronami i pustego orbitalu antywiążącego π^* .

Dla półprzewodników nieorganicznych pasma energetyczne powstają w wyniku oddziaływań między atomami, które tworzą sieć krystaliczną. Najniższe, całkowicie lub częściowo wypełnione elektronami pasmo to *pasmo walencyjne*, a kolejne, znajdujące się powyżej pasma wzbronione, nazywamy *pasmem przewodnictwa* [22]. Jednakże w przypadku półprzewodników organicznych mówi się o poziomie HOMO (ang. *highest occupied molecular orbital*) czyli najwyższym obsadzonym orbitalem molekularnym, poziom ten odpowiada pasmu walencyjnemu i poziom LUMO (ang. *lowest unoccupied molecular orbital*) najniższym nieobsadzonym orbitalem molekularnym, który zaś odpowiada pasmu przewodnictwa w półprzewodnikach nieorganicznych [23, 24]. Odległość między poziomami nazywana jest *przerwą energetyczną* E_g (ang. *energy band gap*). W półprzewodnikach organicznych, aby umożliwić przejście elektronów z poziomu HOMO do LUMO należy dostarczyć energię większą lub równą wartości przerwy energetycznej. Szerokość przerwy energetycznej jest jedną z najważniejszych cech półprzewodników organicznych decydującą o możliwości ich zastosowania w konkretnych aplikacjach. Dodatkowo materiały, które mają stanowić fundament do dalszych badań aplikacyjnych w optoelektronice, muszą wykazywać dobrą stabilność termiczną, mechaniczną, czy też być odporne na utlenianie i wpływ wilgoci.

Domieszkowanie polega na usunięciu elektronów z poziomu HOMO bądź wprowadzeniu elektronów na poziom LUMO. Ze względu na rodzaj transportowanego ładunku, półprzewodniki dzieli się na trzy klasy: przewodzące elektrony (typu n), przewodzące dziury (typu p), oraz półprzewodniki ambipolarne (typu $p-n$). W przypadku

związków organicznych półprzewodniki typu *n*, to akceptory elektronów, które charakteryzują się wysokim powinowactwem elektronowym, a zatem łatwo je zredukować. Natomiast półprzewodniki typu *p* to donory i charakteryzują się niskim potencjałem jonizacji i łatwością utleniania.

3.2. Zastosowanie półprzewodników organicznych

3.2.1. Rys historyczny technologii OLED

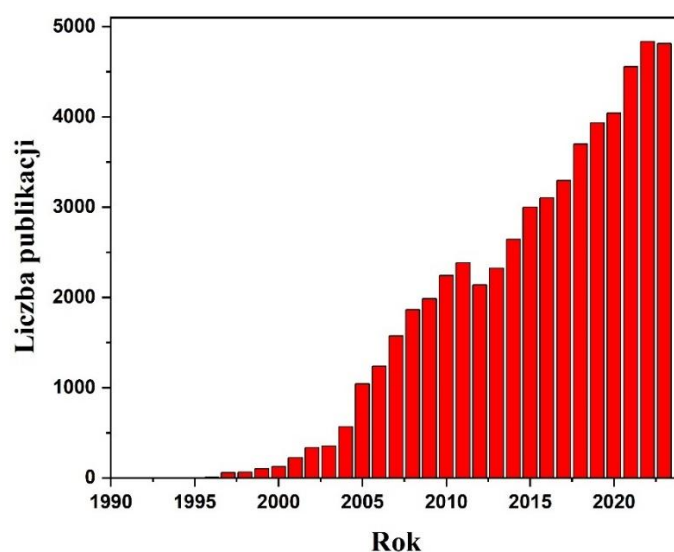
Elektroluminescencja materiałów organicznych została zaobserwowana po raz pierwszy w 1950 roku. Wówczas André Bernanose i jego współpracownicy z Uniwersytetu w Nancy zaobserwowali słabe świecenie warstwy materiału organicznego po przyłożeniu do niej wysokiego napięcia [25]. W kolejnych latach podobne zjawisko było obserwowane również w innych materiałach. Na przykład w 1963 roku Martin Pope zaobserwował elektroluminescencję w antracenie [25]. Parę lat później elektroluminescencja została udokumentowana w cienkich warstwach polimerowych przez Rogera Patridge'a [26]. Badana przez Patridge'a struktura zawierała cienką warstwę polimeru N-winylokarbazolu, która znajdowała się między dwiema metalicznymi elektrodami z przyłożonym napięciem [26]. Przełomowym krokiem była natomiast praca Ching W. Tanga i Stevena VanSlyke'a z 1987 roku [27], w której opisano strukturę dwuwarstwową utworzoną poprzez termiczne odparowanie materiałów organicznych: diaminy i tris(8-hydroksychinolin) glinu (Alq_3). Zbudowana przez nich dioda OLED świeciła na jasnozielono oraz charakteryzowała się jasnością wyższą niż 1000 cd/m^2 i zewnętrzną wydajnością kwantową $\sim 1\%$ przy zastosowaniu niskiego napięcia o wartości 10 V. Taka dioda mogła pracować około 100 godzin i stanowi do dziś punkt odniesienia dla obecnie wytwarzanych struktur OLED [27].

Kolejnym momentem kluczowym w rozwoju technologii OLED było opracowanie w 1990 roku polimerowej diody luminescencyjnej P-LED (ang. *Polymer Light Emitting Diode*) na bazie polifenylenowinyleny (PPV). W przypadku tego rozwiązania po przyłożeniu napięcia do cienkiej warstwy uzyskano emisję zieloną [28].

W kolejnych latach starano się poprawić wydajność diod OLED i P-LED. Udało się tego dokonać w 1998 roku, dzięki wykorzystaniu zjawiska przeniesienia energii wzbudzenia między cząsteczkami i zastosowaniu fosforyzujących kompleksów metali ciężkich, które przejmowały energię ekscytonów trypletowych i zamieniały je na światło [29, 30]. Uzyskana przez naukowców z Princeton University i University of Southern California fosforescencyjna dioda organiczna PHOLED (ang. *Phosphorescent Organic Light Emitting Diode*) sprawiła, że diody organiczne stały się kandydatami na źródła światła do celów oświetleniowych [29-31].

Od 2000 roku obserwuje się zauważalne zwiększenie zainteresowania tematyką diod OLED, co przekłada się na wzrost ilości publikacji na ten temat (**Rys. 3.2.**). Tendencja ta jest również obserwowana w projektach komercyjnych, w których można zauważyć ewolucję parametrów wyświetlaczy produkowanych w technologii OLED. W 2000 roku firma RiTEK Display Technology rozpoczęła budowę fabryki, w której produkowane są monochromatyczne wyświetlacze do telefonów komórkowych. W 2007 roku pojawił się prototyp telewizora wykonanego w technologii OLED wyprodukowanego przez firmę Sony [32]. W 2013 roku firma LG wprowadziła na rynek pierwszy 55-calowy telewizor OLED [33], a w 2023 roku telewizory (LG OLED B3) o przekątnych od 55 do 77 cali z częstotliwością odświeżania 120 Hz [34]. Z kolei, firma ASUS w 2023 wprowadziła do sprzedaży laptopy 15,6 calowe z częstotliwością odświeżania 120 Hz oraz czasem reakcji 0,2 ms [35, 36].

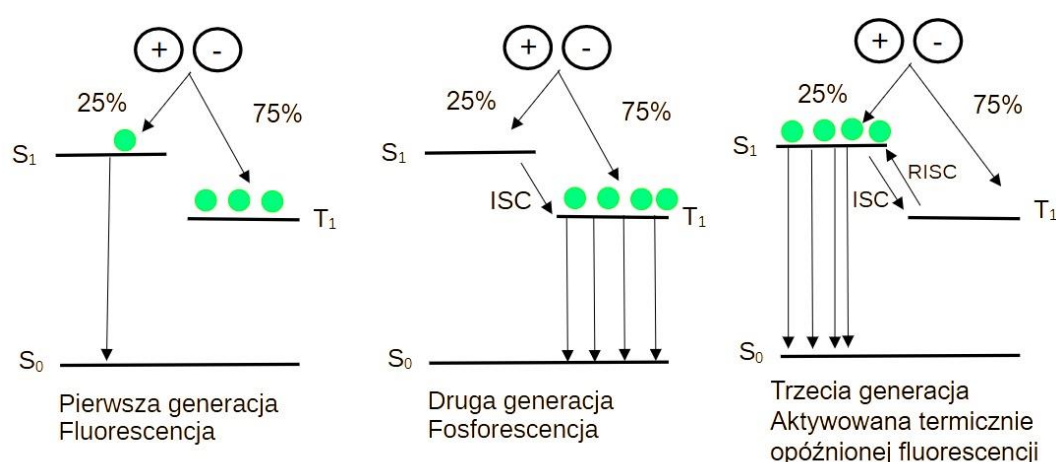
Na 2024 rok wspomniana już firma LG zapowiedziała wprowadzenie telewizorów z mikrosoczewkami OLED META drugiej generacji, dzięki czemu ma poprawić się ich jasność. Inną nowością ma być bezprzewodowy telewizor LG OLED M4 (w wariantach 65-97 cali), który wraz ze skrzynką Zero Connect Box będzie pozwalał na bezprzewodową transmisję obrazu i dźwięku w rozdzielczości 4K przy częstotliwości odświeżania 144 Hz. Koszt takiego telewizora jest szacowany na kilkadziesiąt tysięcy złotych. Firma Samsung zapowiada natomiast wprowadzenie do swoich telewizorów OLED specjalnej powłoki antyrefleksyjnej „OLED Glare Free”, która będzie redukowałą odbicia i pozwoli zachować dobrą jakość odbieranego obrazu w nasłonecznionych pomieszczeniach [37]. Przedstawione powyżej informacje jasno wskazują, iż technologie obrazu oparte na diodach organicznych są dziś istotnym zagadnieniem nie tylko naukowym, ale również technologicznym i przemysłowym.



Rys. 3.2. Ilość publikacji dotyczących diod OLED od 1990 do 2023 roku (na podstawie danych z bazy SCOPUS).

Zasadniczo diody OLED można podzielić na poszczególne „generacje”, które wiążą się bezpośrednio z mechanizmem emisji wykorzystanym do emitowania światła. Pierwsza generacja diod OLED wykorzystuje emitery fluorescencyjne (emitery organiczne). Przejścia międzysystemowe pomiędzy stanami o różnej krotności są w tym przypadku niemożliwe i dopuszczalne jest jedynie przejście $S_1 \rightarrow S_0$ oraz radiacyjne. Czyli po wzbudzeniu elektrycznym, tylko 25% utworzonego ekscytonu ma wielokrotność singletów, a 75% ma wielokrotność trypletową i nie bierze udziału w emisji światła. Z tego powodu zewnętrzna wydajność kwantowa jest ograniczona do kilku procent [38, 39]. Druga generacja diod OLED opiera się na fosforescencji, gdzie można wykorzystać pozostałe 75% ekscytonów. OLED-ami drugiej generacji nazywamy układy oparte na kompleksach metaloorganicznych, gdzie obecność rzadkich metali, takich jak iryd i platyna, powoduje bardzo silne sprzężenie spin-orbital. Ponadto w fosforescencyjnych emiterach $T_1 \rightarrow S_0$ przejście staje się radiacyjne. Pomimo zalety jaką jest wysoka wydajność, diody te posiadają ogromną wadę, a mianowicie do ich budowy używane są toksyczne metale ziem rzadkich czy metale szlachetne. Hamuje to istotnie stosowanie ich na skalę przemysłową, ze względu na problem z m.in. ich późniejszym recyklingiem. Trzecia generacja urządzeń opiera się na aktywowanej termicznie opóźnionej fluorescencji TADF (ang. *Thermally activated delayed fluorescence*) jako drodze

emitowania światła. Emitery te charakteryzują się bardzo małą różnicą energii pomiędzy stanami S_1 i T_1 . Gdy czas życia ekscytonu w stanie trypletowym jest wystarczająco długi, proces odwrotnego przejścia międzysystemowego RISC (ang. *processes of reverse intersystem crossing*) staje się dozwolony i ulega aktywacji termicznej. Wówczas ekscytony trypletowe przekształcają się w ekscytony singletowe-emisyjne i następuje emisja opóźnionej fluorescencji. Teoretyczna maksymalna wartość wewnętrznej wydajności kwantowej wynosi 100% [38, 39]. Schematy trzech omówionych wyżej generacji przedstawiono na **Rys. 3.3**.



Rys. 3.3. Schematy emisji pierwszych trzech generacji materiałów OLED.

W niniejszej pracy wytworzono diod o strukturach: ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/Znq₂:PVK/Al i ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_R:PVK/Al, które zaliczyć można do diod pierwszej generacji (fluorescencyjnymi), ze względu na zastosowanie materiału organicznego jako warstwy emisyjnej.

3.2.2. Zalety i wady OLED

Rozwój badań nad organicznymi diodami elektroluminescencyjnymi oraz ich przewaga pod względem uzyskiwanych parametrów (np. kontrast, czas reakcji, wydajność) nad innymi źródłami światła sprawił, że znalazły one zastosowanie głównie jako wyświetlacze m.in. w telewizorach czy telefonach komórkowych. Do najważniejszych zalet diod OLED należy zaliczyć:

- lepsze od innych źródeł światła parametry świetlne, elektryczne i eksploatacyjne;

W szczególności, ekrany wyświetlaczy czy telewizorów opartych na technologii OLED charakteryzują się lepszymi parametrami w porównaniu z urządzeniami LCD (ang. *Liquid Crystal Display*) i QLED (ang. *Quantum-dot Light Emitting Diodes*). OLEDy w porównaniu do LCD i QLED mają krótszy czas reakcji (0,01 ms dla OLED, 2-12 ms dla LCD i 1-2 ms w przypadku QLED). Poziom kontrastu wyświetlaczy OLED osiąga nawet 1 000 000:1, a pobór energii jest mniejszy nawet o 30% w porównaniu do wyświetlaczy LCD [32].

- wagę i wymiary urządzeń;

Telewizory z technologią OLED są znacznie cieńsze od konkurencyjnych wykonanych w technologii LCD. W 2022 roku firma LG wprowadziła na rynek telewizor OLED, który miał grubość 5,9 mm [40], zaś telewizory z LCD mają zazwyczaj grubości 25-30 mm [41].

- szeroki kąt widzenia;

Dla telewizorów z technologią OLED kąt widzenia wynosi nawet 178 stopni [42].

- wysoką jasność i wysoką rozdzielczość;

Diody OLED są bardzo jasne przy niskim napięciu roboczym.

- szybki czas reakcji;

Czas zaniku EL diod OLED wynosi 10 μ s [15].

Pomimo wielu zalet diod OLED, istnieją również czynniki, przemawiające na ich niekorzyść:

- OLED-y są wrażliwe na działanie tlenu i wody;

Czynniki te mogą spowodować uszkodzenie urządzenia. Aby temu zapobiec stosuje się powłoki ochronne, takie jak nanokompozyty, żywice lub nanolaminaty [43].

- niska temperatura zeszklenia dla urządzeń małocząsteczkowych;

Temperatura robocza nie może przekroczyć temperatury zeszklenia.

- niska ruchliwość dziur i elektronów ze względu na amorficzny charakter cząsteczek organicznych.

3.2.3. Budowa i działanie diody OLED

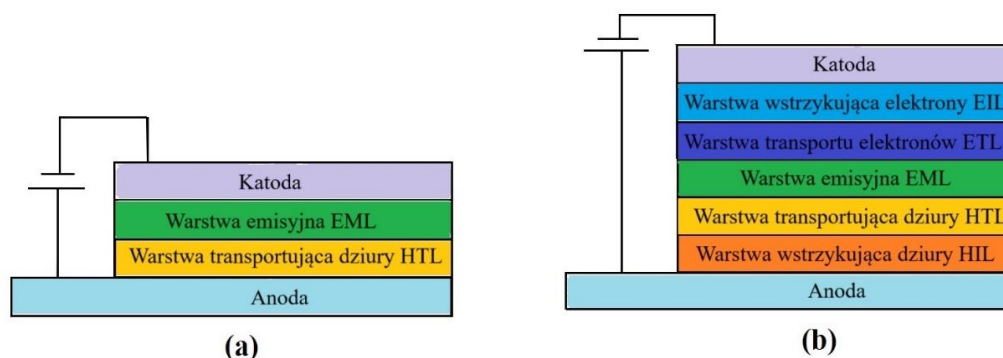
Najprostszą strukturą OLED (**Rys. 3.4.(a)**) jest konstrukcja przedstawiona przez Tang'a i Van Slyke [27], na którą składają się:

- anoda, czyli przezroczysta elektroda do „wstrzykiwania” dziur do warstwy organicznej; najczęściej stosowanym materiałem w anodzie jest tlenek indowocynowy ITO (ang. *Indium tin oxide*);
- warstwa transportująca dziury, czyli organiczny półprzewodnik typu n - zwana warstwą HTL (ang. *hole transporting layer*); warstwa ta zapobiega dotarciu elektronów do przeciwnej elektrody bez rekombinacji z dziurami;
- warstwa emisyjna z organicznym półprzewodnikiem, czyli organiczny półprzewodnik typu p - zwana warstwą EML (ang. *emissive layer*); jest to warstwa, w której energia elektryczna jest przekształcana w światło;
- metaliczna elektroda jako katoda do „wstrzykiwania” elektronów do warstw organicznych.

W opisanej powyżej konstrukcji zastosowano szklane podłoże, ITO jako anodę, diaminę jako warstwę HTL i Alq_3 jako warstwę EML. Górna elektroda została wytworzona z magnezu i srebra.

W porównaniu do rozwiązania Tang'a i Van Slyke'a współczesne diody posiadają bardziej rozbudowaną strukturę, w której znajdują się dodatkowe warstwy transportujące elektrony i dziury. Taka bogatsza struktura (**Rys. 3.4.(b)**) składa się dodatkowo z [32]

warstwy wstrzykującej dziury HIL (ang. *hole injection layer*), która przejmuje dziury od anody i przesyła je do warstwy transportującej dziury, warstwy transportującej elektrony ETL (ang. *electron transporting layer*), która wspomaga transport elektronów, aby mogły dotrzeć do warstwy emisyjnej oraz warstwy wstrzykującej elektrony EIL (ang. *electron injection layer*), która przejmuje elektrony od katody i przesyła je głębiej do warstwy transportującej elektrony.



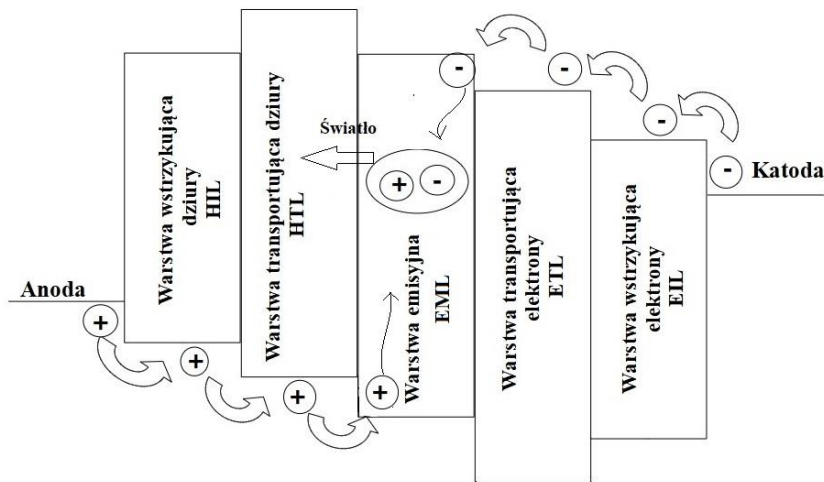
Rys. 3.4. *Struktury warstwowe diod OLED.*

Przyłożenie napięcia do struktury OLED-u powoduje przepływ elektronów od katody do anody. Mechanizm wstrzyknięcia ładunku z elektrody do materiału wiąże się z tunelowaniem, czyli pokonaniem bariery potencjału (bariera energii potencjalnej dla elektronów powstających na złączeniu metal-półprzewodnik, inaczej zwana barierą Schottky'ego) na złączeniu metal-materiał półprzewodnikowy (lub polimer). Wysokość takiej bariery potencjału jest związana z rodzajem użytej elektrody i materiału w warstwie emisyjnej. Rozróżniane są trzy rodzaje kontaktów metal-materiał półprzewodnikowy (lub polimer) [44]:

- neutralny, gdy praca wyjścia (najmniejsza energia, jaką należy dostarczyć elektronowi danego ciała, aby opuścił on ciało i stał się elektronem swobodnym) elektrody Φ_m jest równa pracy wyjścia materiału półprzewodnikowego Φ_p ;
- omowy, gdy praca wyjścia elektrody Φ_m jest mniejsza od pracy wyjścia materiału półprzewodnikowego Φ_p ;

- blokujący, gdy elektrony płynące z pasma przewodzenia półprzewodnika do elektrody tworzą region ujemnego ładunku przestrzennego, nazywanego regionem zubożonym [44].

W wyniku przyłożenia napięcia do OLED następuje wstrzyknięcie ładunków z anody i katody do warstw organicznych. Następnie, poprzez poszczególne warstwy organiczne, odbywa się transport ładunków (dziur i elektronów), polegający na przekazywaniu ich pomiędzy sąsiadującymi ze sobą cząsteczkami organicznymi. Kiedy złącze zostaje spolaryzowane w kierunku przewodzenia, elektrony przemieszczają się w kierunku anody przez orbitale LUMO cząsteczek, a dziury w kierunku katody poprzez orbitale HOMO cząsteczek. W warstwie emisyjnej następuje rekombinacja pary elektron-dziura i generacja stanu wzbudzonego zwanego *ekscytonem*. Promienista dezaktywacja ekscytonów mająca miejsce w kolejnym kroku, powoduje emisję fotonów o określonej długości fali. W organicznych półprzewodnikach dziury są stosunkowo bardziej ruchliwe niż elektrony i dlatego rekombinacja elektronów i dziur w ekscyton zachodzi bliżej warstwy emisyjnej [45]. Uproszczony schemat działania diody przedstawiono na **Rys. 3.5**.



Rys. 3.5. Uproszczony schemat działania diody OLED, przedstawiający przepływ nośników ładunku przez poszczególne warstwy, aż do emisji światła w warstwie emisyjnej.

Dla diod OLED materiał półprzewodnikowy jest tak dobierany, aby długość fali promieniowania elektromagnetycznego była emitowana w zakresie widzialnym. Dodatkowo można dobrać odpowiednią barwę emitowanego światła, wybierając odpowiedni półprzewodnik. Związki organiczne stosowane do produkcji OLED muszą spełniać kilka kryteriów, między innymi powinny pełnić rolę emitera w warstwie emisyjnej, odznaczać się wysoką wydajnością kwantową luminescencji w stanie stałym (fluorescencji lub fosforescencji), czystością barwy emitowanej podczas wzbudzenia oraz wydłużoną żywotnością w stosunku do zachodzących we wnętrzu diody procesów spowodowanych przepływem ładunku elektrycznego [46]. Ponadto warto wspomnieć, że związki stosowane do budowy OLED muszą posiadać wysoką stabilność termiczną, z uwagi na energię cieplną wydzielaną podczas pracy diody.

Aby zwiększyć ruchliwość ładunków, w warstwach emisyjnych wykorzystuje się specyficzne struktury typu gość-gospodarz (ang. *guest-host*), w których matryce (gospodarz) HM (ang. *host materials*) charakteryzują się specjalnym dopasowaniem poziomów orbitali molekularnych do emitera (gość). W takich strukturach może następować bezpromienisty proces przenoszenia energii dzięki jednemu z dwóch mechanizmów: mechanizmowi wymiennemu Dexter'a lub rezonansowemu (transfer Förstera). Oba procesy zachodzą między gościem a gospodarzem, jednak odległości pomiędzy nimi w przypadku transferu Förstera (odległości nie większe niż 10 nm) mogą być większe niż w przypadku transferu energii Dexter'a. W mechanizmie Dexter'a dozwolone są przejścia tryplet-tryplet (jest to mechanizm przenoszenia energii między dwiema cząsteczkami w ich stanie trypletowym), zaś w przypadku mechanizmu Förstera przejścia singlet-singlet (przejście zachodzi między dwiema cząsteczkami w stanie singletowym, w stanie, gdzie całkowity spin wynosi zero) [47].

4. Materiały

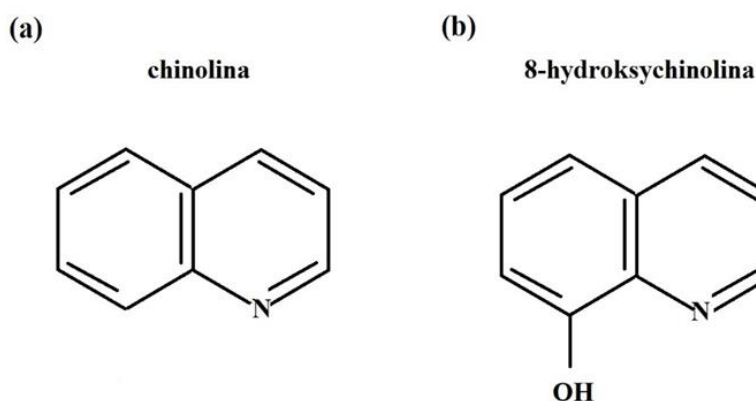
W niniejszym rozdziale zostaną omówione właściwości fizyko-chemiczne nowo zsyntetyzowanych pochodnych bis(8-hydroksychinoliny) cynku (Znq_2) z grupą styrylową z różnymi podstawnikami ($ZnStq_R$), jak również związku bazowego tj. bis(8-hydroksychinoliny) cynku (Znq_2). Dodatkowo przedstawione zostaną właściwości fizyko-chemiczne wytworzonych warstw najbardziej rozpoznawalnej metalochinoliny stosowanej w optoelektronice, tj. tris(8-hydroksychinolinę) glinu (Alq_3). Ponadto zostaną omówione właściwości poli(N-winylokarbazolu) (PVK), używanego w niniejszej pracy jako matryca polimerowa w warstwach z Alq_3 , Znq_2 i $ZnStq_R$ oraz w OLED-ach na bazie $ZnStq_R$, a także sulfonianu poli(3,4-etylenodioksytiofenu) polistyrenu (PEDOT:PSS) stosowanego jako jedna z warstw w wytworzonych strukturach OLED. Dodatkowo omówione zostaną właściwości tlenku indowo-cynowego (ITO) związku nieorganicznego używanego jako anoda w strukturach OLED, a także tlenku cynku (ZnO) stosowanego jako materiał nieorganiczny w hybrydowych strukturach $ZnO:ZnStq_R:PVK$.

4.1. Metalochinoliny

4.1.1. 8-hydroksychinolina

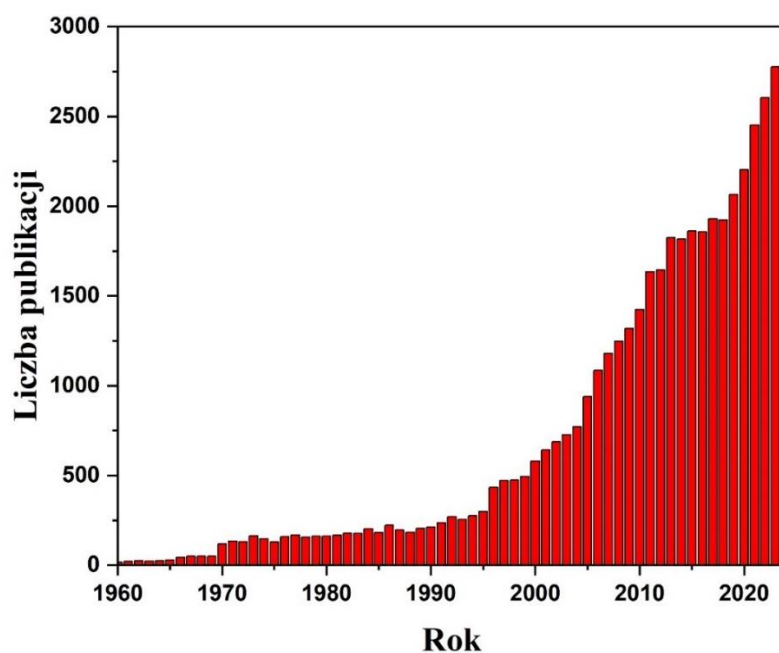
Chinolina (C_9H_7N) (**Rys. 4.1.a**) jest reprezentantem związków N-heteroaromatycznych, i jak wskazuje jej inna nazwa tj. benzo[b]pirydyna, zbudowana jest z pierścienia benzenowego połączonego z pierścieniem pirydynowym. Jest ona używana jako rozpuszczalnik (np. do żywicy czy terpenów (organicznych związków chemicznych o wzorze C_5H_8)) o wysokiej temperaturze wrzenia [48]. Chinolina stosowana jest także w produkcji barwników ftalocyjaninowych (ftalocyjaniny to grupa barwników syntetycznych, których cząsteczki mają budowę podobną do budowy porfiryny, występującej w chlorofilu), a także do produkcji środków farmaceutycznych

[49]. Pochodne chinoliny, ze względu na właściwości chelatujące (zdolność do chemicznego wiązania się z jonami metalu, gdzie jon ten jest koordynowany kilkoma wiązaniami z ligandem) i dużą moc donorową, znalazły zastosowanie w chemii koordynacyjnej [50]. Jedną z najbardziej znanych pochodnych chinoliny jest 8-hydroksychinolina.



Rys. 4.1. *Struktura chemiczna chinoliny (a) i 8-hydroksychinoliny (b).*

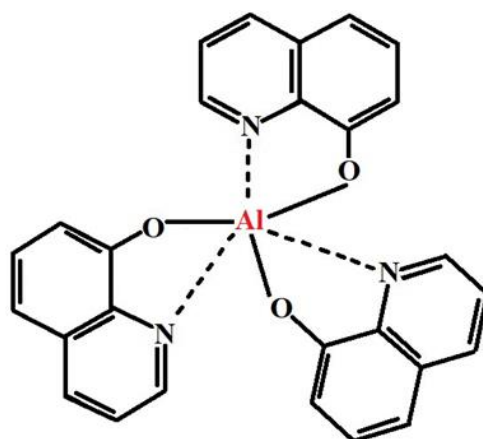
8-hydroksychinolina (**Rys. 4.1.b**) to związek o bogatych i zróżnicowanych właściwościach [51]. W ostatnich latach 8-hydroksychinolina zaczęła cieszyć się coraz większym zainteresowaniem, co potwierdza wzrost ilości publikacji na jej temat (**Rys. 4.2.**). Wykazuje ona typowe właściwości fenolowe, co czyni ją podatną na liczne reakcje chemiczne i modyfikacje strukturalne, na przykład sprzężanie diazoniowe, przegrupowania molekularne czy elektrofilowe podstawienie aromatyczne. 8-hydroksychinoliny tworzą kompleksy z szeroką gamą jonów metali, takich jak Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Al^{3+} , ze względu na bliskość grupy hydroksylowej i heterocyklicznego azotu [52]. W takich związkach kompleksowych metal jest połączony zarówno z tlenem, jak i azotem. Czterokowalencyjne kompleksy metali wymagają zatem dwóch cząsteczek 8-hydroksychinoliny na każdy atom metalu, a sześciokowalencyjne kompleksy metali wymagają trzech cząsteczek 8-hydroksychinoliny [52]. Właściwości połączeń metalicznych sprawiają, że pochodne 8-hydroksychinoliny (tj. metalochinoliny) są wykorzystywane jako nośniki elektronów w strukturach OLED oraz jako chemosensory fluorescencyjne jonów metali [53].



Rys. 4.2. Liczba publikacji na temat 8-hydroksychinoliny od 1960 do 2023 roku (według bazy literaturowej SCOPUS).

4.1.2. Alq_3 - tris(8-hydroksychinolina) glinu

Jednym z najbardziej znanych kompleksów metalochinolin jest Alq_3 (**Rys. 4.3.**), który jest chelatem utworzonym przez jon glinu (Al^{3+}) oraz trzy cząsteczki 8-hydroksychinoliny [54]. Stany HOMO (orbitale π) zlokalizowane są na pierścieniu fenolowym (O) chinoliny, podczas gdy stany LUMO (orbitale π^*) zlokalizowane są głównie po stronie pirydyłu (N) [55]. Struktura elektronowa Al^{3+} ($1s^2 2s^2 2p^6$) jest podobna do konfiguracji elektronowej gazu szlachetnego, dlatego też Alq_3 ma dużą stabilność w suchym środowisku [56]. Związek ten jest stabilny termicznie, a jego temperatura zeszklenia wynosi $172\text{ }^\circ\text{C}$, w związku z tym może być stosunkowo łatwo osadzany termicznie w celu utworzenia amorficznych warstw [57].



Rys. 4.3. *Struktura chemiczna Alq₃.*

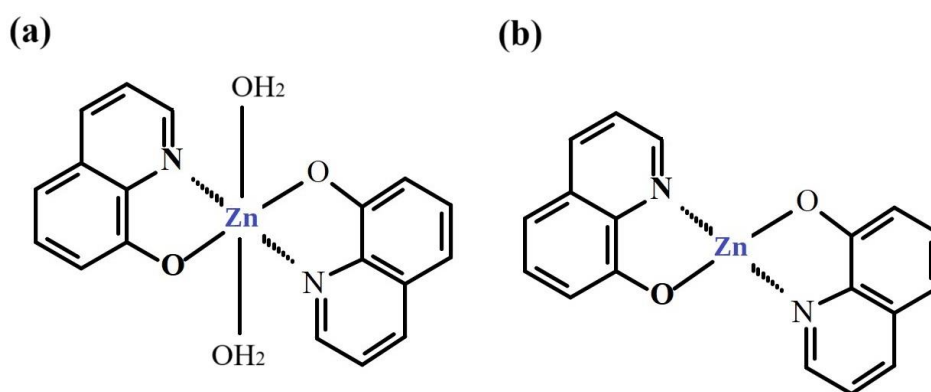
Alq₃ jest jednym z najszerzej zbadanych związków metaloorganicznych ze względu na swoje interesujące właściwości zbliżone do półprzewodników nieorganicznych, takie jak: wspomniana względna stabilność, prostota syntezy i dobra ruchliwość elektronów [58]. Ostatnia z wymienionych cech Alq₃ przyczyniła się do wykorzystania tego związku jako warstwy transportującej elektrony w strukturach OLED [31] i ten kierunek cieszy się do dziś niesłabnącym zainteresowaniem [59]. Oprócz powyższego, Alq₃ może być również stosowane w organicznych ogniwach słonecznych [60] czy laserach [61].

4.1.3. Znq₂ - bis(8-hydroksychinolina) cynku

Bis(8-hydroksychinolina) cynku (Znq₂) (**Rys. 4.4.**) jest potencjalnym kandydatem mogącym poprawić właściwości organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED), na przykład ich efektywność luminescencyjną [62, 63]. W odróżnieniu od Alq₃, kompleks cynkowo-chinolanowy Znq₂ ma bardziej urozmaicone właściwości strukturalne. Występuje on mianowicie jako dihydrat (Znq₂·2H₂O) zawierający dwie cząsteczki wody położone osiowo względem atomu centralnego z dwoma ligandami hydroksychinolinowymi w płaszczyźnie [64] lub w warunkach bezwodnych, jako tetramer (cząsteczka symetryczna wokół środka inwersji) składający się z czterech cząsteczek Znq₂ ((Znq₂)₄) zmostkowanych atomami tlenu [65, 66]. Wykazano również,

że stabilność termiczna kompleksów cynku jest wyższa niż innych warstw transportowych [67]. Shahedi i współpracownicy wykonali analizę termogravimetryczną dla kompleksu Znq_2 , z której wynikało, że ubytek masy spowodowany utratą wspomnianej wody ma miejsce w temperaturze 103 °C [68].

Związek kompleksowy Znq_2 znalazł zastosowanie nie tylko w strukturach OLED, ale i w chromatografii oraz elektrochemiluminescencji [69]. Po intensywnych badaniach okazało się, że urządzenia zbudowane na bazie Znq_2 wykazywały przewagę w transporcie elektronów nad analogicznymi urządzeniami opartymi na Alq_3 [70]. Dodatkowo urządzenia te okazały się bardziej stabilne pod działaniem wysokich napięć roboczych [71,72]. Ponadto badana elektroluminescencja (EL) nie zmieniała się wraz z napięciem roboczym [70].



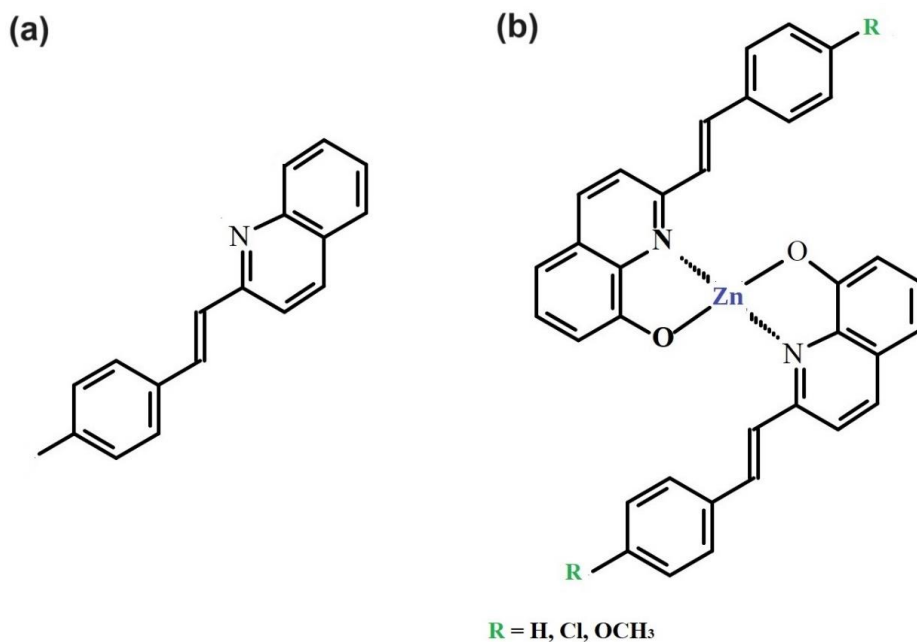
Rys. 4.4. Budowa chemiczna dihydratu Znq_2 (a) i bezwodnego Znq_2 (b).

4.1.4. Pochodne metalochinoliny z grupą styrylową

Styrylochinoliny (Stq) i ich pochodne należą do klasy stilbenów, czyli organicznych związków chemicznych z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [73, 74]. Związki te mają dwa centra aktywne, tj. grupę etylenową i endocykliczny atom azotu. Ciągły rozwój nowych technologii pozwolił na znalezienie nowych zastosowań dla barwników styrylocholinowych m.in. do elektroluminescencji [75] i fotochromizmu [76,77]. Właściwości fotochemiczne 2-styrylochinoliny i jej

pochodnych wskazują, że pewne podstawniki w grupie styrylowej zwiększają wydajność kwantową fotoizomeryzacji [78].

W niniejszej pracy badane były pochodne metalochinolin z grupą styrylową (Ph-CH=CH-R) z trzema różnymi podstawnikami H, Cl i OCH_3 , czyli: cynk(II) 2-(2-fenyletenylo)chinolin-8-ol (ZnStq_H), cynk(II) 2-[2-(4-chlorofenyletenylo)chinolin-8-ol (ZnStq_Cl) i cynk(II) 2-[2-(4-metoksyfenyletenylo)chinolin-8-ol ($\text{ZnStq}_\text{OCH}_3$). Struktury badanych pochodnych metalochinolin z cynkiem zostały przedstawione odpowiednio na **Rys. 4.5.(a)** i **Rys. 4.5.(b)**. Budowa pochodnych zawiera podstawową strukturę Znq_2 z dodatkowo podstawioną grupą styrylową w pozycji 2 (inaczej w tzw. pozycji *orto*).



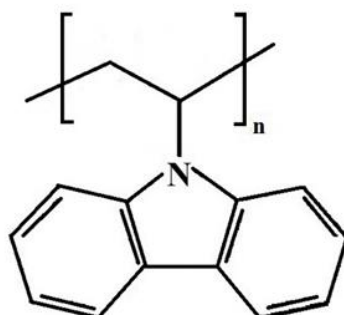
Rys. 4.5. Struktura chemiczna stosowanej w pracy grupy styrylowej (a) i bis(8- hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową i podstawnikami $\text{R} = \text{H, Cl}$ lub OCH_3 (b).

4.2. Charakterystyka związków polimerowych

Polimer jest wielkocząsteczkowym związkiem chemicznym występującym w formie łańcucha zbudowanego z powtarzających się podstawowych jednostek strukturalnych tak zwanych merów. Właściwości polimerów, takie jak przepuszczalność światła w zakresie widzialnym czy plastyczność, wynikają z oddziaływań międzycząsteczkowych, do których należą pierwotne siły wiążące, czyli wiązania kowalencyjne, jonowe i koordynacyjne oraz wtórne siły wiążące, takie jak siły van der Waalsa, wiązania wodorowe czy oddziaływania donorowo-akceptorowe [79, 80]. Dzięki takim oddziaływaniom polimery umożliwiają tworzenie przepuszczalnych i elastycznych warstw o ciągłym charakterze, które można stosować w wielu dziedzinach życia codziennego, w tym także w optoelektronice [79].

4.2.1. Poli(N-winylokarbazol) (PVK)

Poli(N-winylokarbazol) (PVK) (Rys. 4.6.) jest amorficznym polimerem zbudowanym z liniowych łańcuchów powtarzających się grup cząsteczkowych $(\text{H}_2\text{C}-\text{HC})_n$ z bocznymi grupami karbazolowymi $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}]$ rozmieszczonymi losowo wokół tego samego łańcucha [81, 82]. Związek ten charakteryzuje się dziurowym charakterem przewodnictwa, a jego widmo emisyjne obejmuje cały obszar niebieski (440-490 nm).

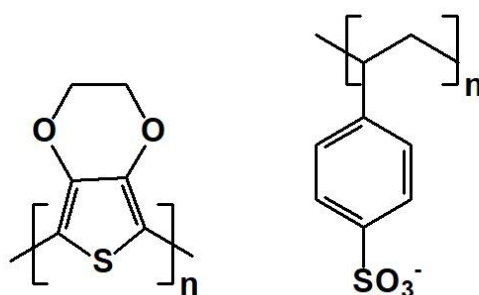


Rys. 4.6. Struktura chemiczna poli(N-winylokarbazolu).

PVK jest polimerem stosowanym w diodach organicznych, ponieważ ma wspomniany dziurowy charakter przewodnictwa. Odległość pomiędzy poziomami HOMO i LUMO (wartość przerwy energetycznej) dla tego polimeru wynosi około 3,5 eV. Aby wykorzystać pożądane technologicznie cechy tego polimeru, można go stosować jako warstwę wspomagającą transport dziur w wielowarstwowych strukturach albo wykorzystywać PVK jako matryce polimerowe [83].

4.2.2 Poli(3,4-etylenodioksytiofen) polistyrenosulfonian (PEDOT:PSS)

Sulfonian poli(3,4-etylenodioksytiofenu) polistyrenu (PEDOT:PSS) (Rys. 4.7.) jest szeroko stosowanym polimerem przewodzącym o wysokiej przewodności. Jego przewodność elektronowa przekracza 1000 S/cm w temperaturze pokojowej [84, 85]. Ze względu na niski koszt wytworzenia PEDOT:PSS jest potencjalnym kandydatem do zastosowania jako przezroczysty materiał przewodzący. Może on potencjalnie zastępować tlenek indowo-cynowy (ITO) w diodach, który to jest droższym materiałem ze względu na ograniczoną ilość dostępnego indu. Ponadto cienkie warstwy ITO są kruche i nieelastyczne, a także wymagają próżni w trakcie osadzania [85]. W PEDOT:PSS cząsteczka PSS działa jako przeciwjon równoważący przenoszenie ładunku, w wyniku czego powstają nośniki dziur [86]. PEDOT:PSS służy do wyrównania (wygładzenia) warstwy ITO¹, a także do wstrzykiwania dziur w głąb struktury OLED.



Rys. 4.7. Struktura chemiczna poli (3,4-etylenodioksytiofenu) polistyrenu.

¹ ITO posiada strukturę w kształcie igieł [87].

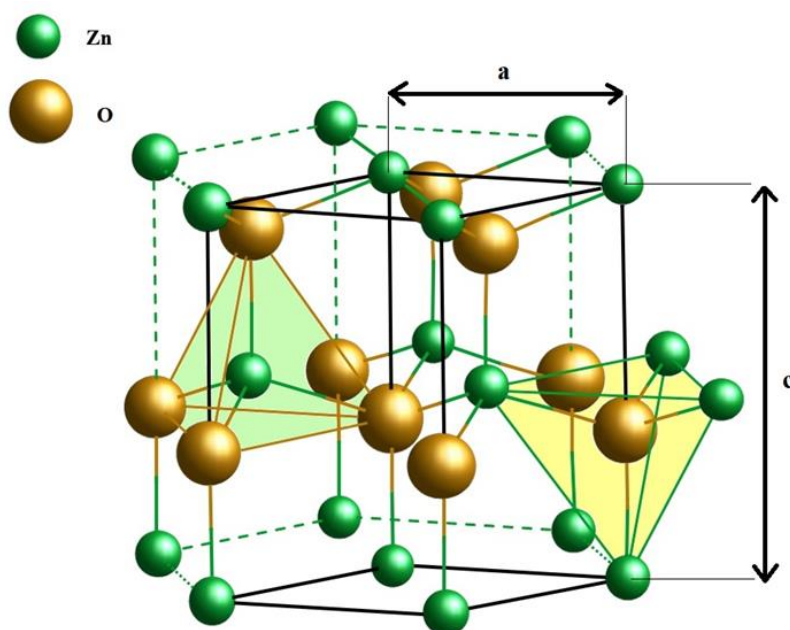
4.3. Tlenek indowo-cynowy (ITO)

Tlenek indowo-cynowy (ITO) jest nieorganicznym półprzewodnikiem o szerokim pasmie wzbronionym $E_g = 3,6-4,3$ eV, który jest mieszaniną tlenku indu (In_2O_3) i niewielkiej ilości tlenku cyny (SnO_2) [88]. Znajduje on zastosowanie m.in. w wyświetlaczach z płaskim ekranem, elektronice na bazie polimerów, cienkowarstwowej fotowoltaice, do produkcji lamp elektroluminescencyjnych [89]. Ponadto cienkie warstwy ITO stosuje się jako folie odblaskowe lub jako przezroczyste elektrody w wyświetlaczach LCD [90]. Materiał ten jest wykorzystywany szeroko jako anoda w OLED ze względu na stosunkowo wysoką przezroczystość dla światła widzialnego (około 90%) [91] oraz jego pracę wyjścia ($\Phi_0 \sim 4,7\text{eV}$) [92]. Przewodność i przezroczystość ITO zależą głównie od grubości warstwy i stosunku składu dwóch składników. Przezroczystość ITO maleje ze wzrostem grubości, ale jednocześnie wzrasta jego przewodnictwo [15]. Ze względu na dużą koncentrację nośników ($10^{20}-10^{21}$ cm^{-3}) przewodnictwo ITO zbliża się do poziomu przewodnictwa metalicznego. Przeciętna grubość elektrodowej warstwy ITO w systemie fotowoltaicznym wynosi około 100 nm.

4.4. Tlenek cynku (ZnO)

Tlenek cynku (ZnO) jest związkiem półprzewodnikowym grupy II-VI i występuje głównie w postaci strukturalnej heksagonalnego wurcytu (**Rys. 4.8.**) [93-96]. Do innych form krystalicznych tlenku cynku należą blenda cynkowa i sól kuchenna (zwana także solą Seignette lub solą Rochelle [97]).

Komórka elementarna tlenku cynku składa się z czterech atomów: dwóch atomów tlenu i dwóch cynku, a jej objętość wynosi około $47,6 \text{ \AA}^3$. Stosunek parametrów sieci c/a wynosi około 1,60 dla idealnej struktury wurcytu ZnO [93].



Rys. 4.8. *Struktura krystalograficzna wurcytu.*

ZnO jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej prostej wynoszącej w temperaturze pokojowej 3,3 eV [93, 94]. Tlenek cynku ma wysoką energię wiązania ekscytonów (~ 60 meV) i dodatkowo posiada wysoką przewodność cieplną na poziomie 50 W/mK [98, 99]. Wykazuje on także silne przewodnictwo typu n ze względu na występowanie wakansów tlenowych oraz międzywęzłowych jonów Zn, które zachowują się jak płytkie donory w sieci. Należy wspomnieć, że fotoluminescencja ZnO występuje zwykle w dwóch pasmach emisyjnych. Pierwsze pasmo jest związane z przerwą energetyczną (rekombinacja pasmo-pasmo) około 380 nm, natomiast drugie, w zakresie około 450-700 nm, jest związane m.in. z defektami tlenowymi [93, 97, 100-101].

Tlenek cynku jest szeroko stosowany w optoelektronice. ZnO jest wykorzystywany do produkcji warystorów tlenkowych [96] pozwalających na ograniczenie napięcia. Dodatkowo może być stosowany jako czujnik gazu, ponieważ różne gazy mogą znacząco wpływać na przewodnictwo elektryczne powierzchni ZnO [95]. Obecne badania dają nadzieję na zastosowanie tlenku cynku w szybko rozwijającej się optoelektronice, w zakresie światła UV i światła niebieskiego.

Cienkie warstwy ZnO można otrzymać różnymi technikami, np. impulsowe osadzanie laserowe PLD (ang. *Pulsed Laser Deposition*), napylenie magnetronowe MS (ang. *magnetron sputtering*), osadzanie związków metalo-organicznych z fazy gazowej

MOCVD (ang. *Metalorganic Chemical Vapour Deposition*), powlekanie wirowe i zanurzeniowe [102, 103], a także natryskiwanie, osadzanie elektrochemiczne, itp. [104].

5. Część eksperymentalna

5.1. Przygotowywanie cienkich warstw

1. Cienkie warstwy Alq_3 , Znq_2 , $ZnStq_R$ w matrycy polimerowej

W celu otrzymania cienkich warstw w matrycy polimerowej związków glinu lub cynku z 8-hydroksychinoliną lub pochodnymi bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową, przygotowano odpowiednie roztwory/mieszanki według procedury opisanej poniżej. Proszki Alq_3 i Znq_2 zostały zakupione w Sigma-Aldrich, natomiast pochodne 8-hydroksychinoliny cynku zostały zsyntetyzowane we współpracy z Kijowskim Uniwersytetem Narodowym im. Tarasa Szewczenki (Kijów, Ukraina) [105].

Polimer PVK ($M_w \sim 1000000$ g/mol) zakupiono również w Sigma-Aldrich w postaci proszku. Polimer rozpuszczano w dichloroetanie (HPLC $\geq 99,8\%$, Sigma Aldrich) lub w tetrahydrofuranie ($\geq 99,0\%$ ACS, Sigma Aldrich) i pozostawiano na 24 godziny w temperaturze pokojowej, celem całkowitego rozpuszczenia, uzyskując 5% (w/v) roztwory.

Celem otrzymania roztworów/mieszanki odpowiednich metalochinolin (Alq_3 , Znq_2 , lub $ZnStq_R$) z polimerem, do wcześniej przygotowanych 10 ml roztworu polimeru dodawano każdorazowo 0,02 g danego materiału i umieszczano w płuczce ultradźwiękowej na około 30 minut. Następnie mieszanki przesączano, celem odseparowania większych, nierozpuszczonych cząstek metalochinolin. W kolejnym kroku, mieszaninę metalochinolina-polimer osadzono na podłożach krzemowych (p-Si (100), 1 cm \times 1 cm) i szklanych (szkiełka nakrywkowe; 1,5 cm \times 1,5 cm). Podłoża przygotowano poprzez przemywanie etanolem i wodą destylowaną wspomaganie ultradźwiękami.

Cienkie warstwy Alq_3 :PVK, Znq_2 :PVK i $ZnStq_R$:PVK otrzymano metodą powlekania obrotowego (Spin-coater Laurell WS-650SZ-6NPP/A1/AR1/OND) z prędkością wirowania 1600 obr/min i czasem osadzania 20 s. Parametry powyższe

ustalono na drodze eksperymentalnej. Otrzymane warstwy suszono w temperaturze pokojowej w atmosferze otoczenia przez 24 godziny.



Rys. 5.1. Spin-coater Laurell WS-650SZ-6NPP/A1/ARI/OND, używany do wytwarzania cienkich warstw.

2. Synteza cząstek ZnO

Tlenek cynku przygotowano metodą strącania z roztworu homogenicznego. W tym celu 2,7 g octanu cynku (Sigma Aldrich) rozpuszczono w 60 ml wody dejonizowanej. Tak przygotowany roztwór wygrzewano w temperaturze 70 °C. Jednocześnie przygotowano roztwór NaOH (Sigma Aldrich) w etanolu (w temperaturze pokojowej), który wkroplono do octanu cynku. Po wkropleniu roztworu NaOH powstały produkt mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 1 godzinę z prędkością 500 obr/min. Następnie mieszanina została odwirowana przy obrotach 4500 obr/min i czasie 6 minut, aż do uzyskania białej pasty, którą przemyto trzykrotnie etanolem. Otrzymana pasta była suszona przez jedną godzinę w 100 °C, a potem wygrzewana w 500°C przez 2 godziny na powietrzu w piecu muflowym. Tak przygotowany tlenek cynku w formie proszku był następnie wykorzystywany jako dodatek w trakcie osadzania wybranych warstw.

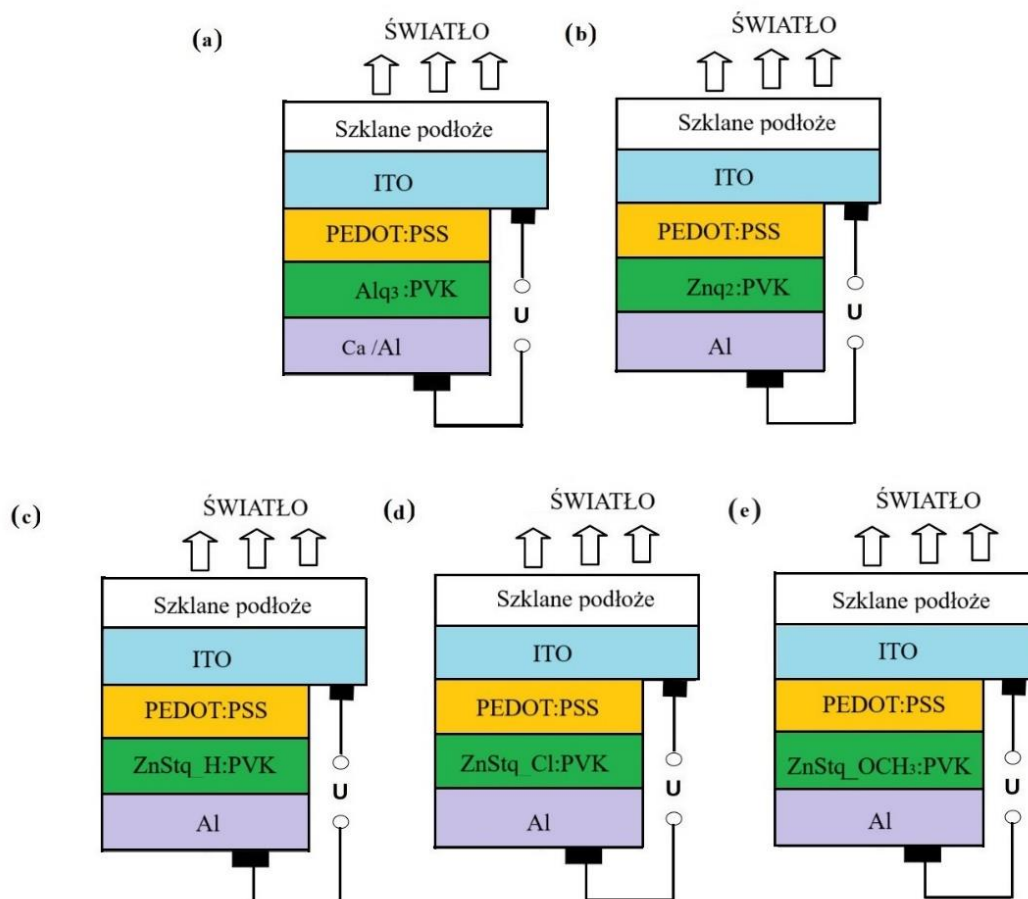
3. *Hybrydowe organiczno-nieorganiczne cienkie warstwy w matrycy PVK*

Celem otrzymania zawiesiny w układzie ZnO:ZnStq_R:PVK dodawano każdorazowo 20 mg proszku ZnO do 10ml roztworu ZnStq_R:PVK. Tak otrzymane zawiesiny (tj. ZnO:ZnStq_H:PVK, ZnO:ZnStq_Cl:PVK i ZnO:ZnStq_OCH₃:PVK) umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 30 min., a następnie osadzano na podłożach krzemowych. Warstwy otrzymane metodą powlekania obrotowego (Spin-coating Laurell WS-650SZ-6NPP/A1/AR1/OND) z prędkością wirowania 1600 obr/min. suszono w temperaturze pokojowej w atmosferze otoczenia przez 24 godziny.

5.2. Przygotowanie diod OLED

W ramach niniejszej pracy zostało przygotowanych pięć układów OLED o następującej strukturze:

- a) szkło/ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al (**Rys. 5.2.(a)**),
- b) szkło/ITO/PEDOT:PSS/Znq₂:PVK/Al (**Rys. 5.2.(b)**),
- c) szkło/ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_H:PVK/Al (**Rys. 5.2.(c)**),
- d) szkło/ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_Cl:PVK/Al (**Rys. 5.2. (d)**),
- e) szkło/ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_OCH₃:PVK/Al (**Rys. 5.2.(e)**).



Rys. 5.2. Badane struktury OLED z Alq₃:PVK, Znq₂:PVK i ZnStq_R:PVK (R = H, Cl, OCH₃) jako warstwą emisyjną.

Diody OLED z Znq₂ i ZnStq_R zostały wytworzone w trakcie stażu na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki na Politechnice Krakowskiej, natomiast dioda z Alq₃ jako warstwą aktywną, została wytworzona przez zespół dr hab. Ewy Gondek, prof. PK z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Politechniki Krakowskiej.

We wszystkich badanych strukturach OLED, przezroczystą anodą była cienka warstwa tlenku indowo-cynowego (ITO) (Sigma-Aldrich) o grubości 118 nm osadzona na podłożu szklanym. Rezystancja powierzchniowa takiej warstwy wynosiła 15 Ω/sq. Następnie na warstwie ITO osadzono PEDOT:PSS z roztworu wodnego (1,1% wag. H₂O) metodą powlekania obrotowego. Całość suszono w próżni w temperaturze 100 °C przez 30 min. W niniejszej pracy polimer PVK rozpuszczono w tetrahydrofuranie (10 ml) uzyskując 5% roztwór (THF, 99,9% Sigma-Aldrich) i do którego następnie dodawano 0,02 g metalochinoliny. Tak przygotowany roztwór został osadzony metodą powlekania

obrotowego w atmosferze argonu (prędkość wirowania 1000 obr./min). Otrzymaną strukturę suszono w temperaturze 70 °C przez 30 min. Następnie naparowano warstwę glinu (Al, próżnia 10⁻⁶ barów) o grubości 100 nm i wapnia (Ca, 10 nm) (w przypadku OLED z Alq₃:PVK), która w badanej strukturze pełniła rolę katody. Powierzchnia czynna tak przygotowanego urządzenia wynosiła około 24 mm².

Grubości poszczególnych warstw emisyjnych w diodach OLED wyznaczono z zastosowaniem spektroskopii elipsometrycznej (J.A. Woollam Co., Inc. M2000) wykorzystując oprogramowanie CompleteEASE. Kąty elipsometryczne Δ i ψ określono ze stosunku zespolonych współczynników odbicia Fresnela (\widetilde{R}_p , \widetilde{R}_s) dla polaryzacji p i s : $\tilde{\rho} = \frac{\widetilde{R}_p}{\widetilde{R}_s} = tg\psi e^{i\Delta}$, gdzie $\tilde{\rho}$ jest względnym amplitudowym współczynnikiem odbicia polaryzacji p i s . Pomiar elipsometryczny został wykonany dla trzech kątów padania światła: 60°, 65° i 70°. Otrzymane grubości warstwy aktywnej we wszystkich badanych OLED-ach w niniejszej pracy były niemal identyczne i zawierały się w zakresie 97-106 nm, co pozwala na porównywanie otrzymanych wyników dla tych urządzeń.

5.3. Metody pomiarowe

1. Absorpcja

Spektrofotometria UV-Vis to metoda instrumentalna, która polega na ilościowym pomiarze transmisji, absorpcji lub odbicia światła przez próbkę. W pomiarze tym ważne są trzy następujące czynniki: stężenie substancji, długość drogi jaką światło pokonuje przechodząc przez próbkę i współczynnik ekstynkcji, który jest miarą stopnia pochłaniania danej długości fali przez badaną substancję. Absorbancja (pochłanianie) danej długości fali rośnie wraz ze zwiększaniem się wymienionych trzech parametrów. Ponadto przy danej długości fali absorbancja jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji w próbce [106], co opisują prawa absorpcji (przedstawione w rozdziale 2.1).

Pomiary absorpcji badanych cienkich warstw przygotowanych na szklanym podłożu wykonano w temperaturze pokojowej przy użyciu spektrofotometru Specord 200 Plus. Jako materiału referencyjnego użyto takiego samego szklanego podłoża, które

zastosowano przy wytwarzaniu warstw. Próbki były badane w zakresie od 200-500 nm z szybkością skanowania 1 nm/s.

2. Spektroskopia FTIR

Spektroskopia w podczerwieni używana jest do badania struktury chemicznej związków. W wyniku absorpcji promieniowania w podczerwieni powstają zazwyczaj bogate w pasma widma. Na skutek pochłoniętego promieniowania energie rotacyjna i oscylacyjna ulegają zmianie, to zaś prowadzi do wzbudzenia poziomów oscylacyjnych i rotacyjnych. Jednak z uwagi na małe energie wzbudzeń rotacyjnych za kształt widma w ciele stałym i roztworze odpowiadają zasadniczo jedynie wzbudzenia oscylacyjne [8]. W powstałych widmach analizowane są położenia poszczególnych pasm, co pozwala na ustalenie budowy cząsteczki badanego związku [8, 107].

Pełna interpretacja widm IR nie jest prosta, ponieważ w obrębie jednej cząsteczki występuje wiele drgań rozciągających i deformacyjnych. Jednakże te same grupy funkcyjne (np. C=O) obecne w różnych związkach dają charakterystyczne pasma absorpcyjne, które znajdują się w porównywalnym zakresie liczb falowych [108]. Pozwala to na przypisanie pasm danym oscylacjom wynikającym z obecności charakterystycznych zespołów atomów w danym związku chemicznym. W celach identyfikacji pasm z zakresu średniej podczerwieni ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), stosowanej najczęściej w analizie jakościowej, wyróżniamy następujące zakresy:

- (1) $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ – obszar, który odpowiada absorpcji wynikającej z obecności w cząsteczce grup C-H, O-H czy N-H;
- (2) $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ – pasma absorpcji w tym zakresie wskazują na obecność w związku grup zawierających wiązania potrójne;
- (3) $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ – pasma w tym zakresie pochodzą od drgań rozciągających w wiązaniach podwójnych;
- (4) poniżej 1500 cm^{-1} – jest to obszar, w którym znajdują się układy pasm charakterystycznych dla danej cząsteczki (tzw. zakres daktyloskopowy) [107].

Warstwy związków cynku i glinu z 8-hydroksychinoliną i jej pochodnymi na podłożach krzemowych zmierzono metodą FTIR ATR przy użyciu FT-IR Vertex 70 V z mikroskopem Hyperion 1000/2000 firmy Bruker Optik w zakresie od 200 do 4000 cm^{-1} , zgodnym z występowaniem pasm charakterystycznych dla badanych substancji. Pomiary FTIR pozwoliły na potwierdzenie zakładanego składu badanych cienkich warstw.

3. Fotoluminescencja

Fotoluminescencja to rodzaj luminescencji, czyli zjawiska emisji promieniowania elektromagnetycznego przez układy materialne poddane uprzednio naświetlaniu, światłem z obszaru widzialnego, ultrafioletu lub podczerwieni. Podstawowym urządzeniem, które pozwala na pomiary fotoluminescencji jest spektrofluorymetr, który zbudowany jest ze źródła światła (najczęściej jest to lampa ksenonowa, zakres emisji 220-730 nm), komory próbki, dwóch monochromatorów (jeden do wyboru fali wzbudzenia, a drugi do analizy długości fali światła emitowanego przez próbkę) i detektora. W takich urządzeniach detektory ustawione są pod kątem 90° do promienia wzbudzającego, dzięki czemu eliminuje się wpływ światła przechodzącego przez próbkę. Fluorescencja, jak wiadomo, emitowana jest we wszystkich kierunkach w wyniku wzbudzenia materiału na powierzchni próbki. W spektrofluorymetrze światło jest kierowane przez układ optyczny do monochromatora, który umożliwia wybór określonej długości fali lub przemiatanie w szerszym zakresie długości fal światła wzbudzającego [109].

Pomiary fotoluminescencji wykonano z zastosowaniem spektrofotometru fluorescencyjnego HITACHI f-2500 i spektrofotometru fluorescencyjnego FS5. Badana próbka została przymocowana do uchwytu na próbki, a następnie wykonywano skan testowy w celu ustalenia odpowiedniej wielkości szczeliny oraz czasu trwania pomiaru. Następnie badana warstwa została wzbudzona światłem lampy ksenonowej. Każde spektrum fotoluminescencji zostało skorygowane z użyciem funkcji transferowej układu pomiarowego.

4. Elektroluminescencja

Elektroluminescencja (EL) jest rodzajem luminescencji, w której emisja promieniowania jest wywoływana przepływem prądu elektrycznego. W celu pomiaru elektroluminescencji, obszar aktywny musi zostać wzbudzony przez źródło zewnętrzne. W przypadku EL można to zrobić, podłączając zasilacz do urządzenia. Spowoduje to wtrysk ładunku do urządzenia w celu rekombinacji radiacyjnej, a zatem nastąpi elektroluminescencja. Następnie, aby zmierzyć emisję, wystarczy umieścić światłowód przed obszarem aktywnym urządzenia i podłączyć drugi koniec światłowodu do spektrometru. W ten sposób uzyskuje się intensywność emisji jako funkcję długości fali [110].

Elektroluminescencję przygotowanych diod elektroluminescencyjnych zmierzono za pomocą spektrofotometru CCD MS125 (Oriel Instruments Corp.). Widma elektroluminescencji rejestrowano przy napięciach polaryzacji przewodzenia (ITO, dodatnie; Al, ujemne) w zakresie 9-15 V. Charakterystykę prądowo-napięciową, przetestowano przy użyciu źródła prądu Keithley 2400 SourceMeter. Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

5. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, ang. *scanning electron microscope*) jest metodą używaną do analizy morfologii i topografii powierzchni, gdzie skolimowana wiązka elektronów skanuje dany obszar [111]. W metodzie tej wspomniana wiązka elektronów jest generowana w dziale elektronowym, następnie przyspieszana w polu elektrycznym oraz skupiana jest przez soczewki elektromagnetyczne. Finalnie cewki odchyłające nadają uformowanej ostatecznie wiązce ruch skanujący. Kiedy wiązka padnie na próbkę, generuje ona m.in. następujące sygnały:

- elektrony wtórne SE (ang. *secondary electron*) - niskoenergetyczne elektrony, najczęściej wybite z atomów położonych najbliżej powierzchni materiału;
- elektrony wstecznie rozproszone BSE (ang. *backscattered electron*) - elektrony, które ulegają odbiciu sprężystemu od jąder atomowych próbki i opuszczają powierzchnię oddziaływania z niewielką zmianą energii kinetycznej;

- promieniowanie rentgenowskie- nadmiar energii ze wzbudzonego atomu oddawany jest poprzez emisję promieniowania rentgenowskiego.

Detektory przejmują te elektrony (lub promieniowanie) i przetwarzają je na obraz. W przypadku elektronów wtórnych uzyskiwany jest obraz, gdzie jasne punkty są związane z wypukłością na próbce, a ciemne z wklęsłością [111]. Uzyskujemy obraz o wysokiej rozdzielczości, szczegółowo charakteryzujący topografię analizowanej powierzchni. W przypadku detektora BSE obraz ujawnia różnice w składzie próbki (różnice w średniej liczbie atomowej). Posiada on niższą rozdzielczość przestrzenną w porównaniu do obrazu z detektora SE. Ponadto nie występuje tutaj kontrast krawędziowy, który pojawia się na obrazie elektronów wtórnych. Powodem niższej rozdzielczości obrazu jest to, że elektrony BSE są emitowane z stosunkowo dużej objętości (kilku mikrometrów) badanej próbki [112].

Spektroskopię rentgenowską z dyspersją energetyczną EDX (ang. *energy dispersive X-ray analysis*) używa się do analizy chemicznej badanej próbki. Metoda ta polega na tym, że badaną próbkę wzbudza się wiązką elektronów, która wybija atomy z wewnętrznej powłoki atomów próbki, natomiast powstałe miejsce zajmowane jest przez elektron z powłoki o wyższej energii [111, 113]. Powstała różnica energii pomiędzy dwoma poziomami skutkuje powstaniem charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Analiza składu chemicznego próbki jest możliwa ze względu na to, że dla danego pierwiastka energia poziomów energetycznych w atomach jest charakterystyczna [111]. Można powiedzieć, że dane, które generowane są za pomocą tej metody są widmami zależności intensywności sygnału od energii promieniowania [111]. Pozwalają one na jakościową i ilościową analizę pierwiastkową.

Badania skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przeprowadzono za pomocą instrumentu Quanta 3D FEG (FEI, Hillsboro, OR, USA) (EHT = 30 kV). Badania spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX) przeprowadzono przy użyciu detektora Quantax 200 z XFlash 4010 firmy Bruker AXS (Niemcy) na skaningowym mikroskopie elektronowym produkcji LEO Electron Microscopy Ltd, Anglia, model 1430 VP.

6. *Mikroskopia konfokalna*

Mikroskopia konfokalna to odmiana mikroskopii fluorescencyjnej, w której źródłem światła jest laser. Technika ta charakteryzuje się zwiększonym kontrastem i lepszą rozdzielczością. Podstawowym założeniem w mikroskopii konfokalnej jest eliminacja obrazów, które pochodzą spoza płaszczyzny ogniskowej poprzez zastosowanie przed detektorem przesłony konfokalnej, co powoduje otrzymanie obrazów o wyższej ostrości niż w przypadku zwykłych mikroskopów fluorescencyjnych. W technice tej obraz tworzony jest punkt po punkcie dzięki skokowemu przemieszczaniu się wiązki po powierzchni badanej próbki [114]. Analiza obrazów uzyskanych dzięki tej metodzie dostarcza informacji o morfologii powierzchni badanej próbki. Dzięki wysokiej rozdzielczości można obserwować defekty powierzchni, niejednorodności i granice ziaren. Badania mikroskopii konfokalnej przeprowadzono za pomocą Lext Olympus OLS 4000 z laserem 405 nm. W pracy stosowano powiększenia 20x, a wielkość obrazowanej powierzchni wynosiła $645 \times 645 \mu\text{m}$.

6. Wyniki i dyskusja

W dwóch pierwszych podrozdziałach przedstawione zostały wyniki badań dotyczące właściwości optycznych i morfologii cienkich warstw Alq_3 (tris(8-hydroksychinoliny) glinu) i Znq_2 (bis(8-hydroksychinoliny) cynku). Wybór tych materiałów do analizy był podyktowany tym, że są one od wielu lat szeroko stosowane w różnych dziedzinach nauki i technologii, zwłaszcza w elektronice organicznej. W tej pracy stanowią one także materiał porównawczy do również opisywanych w niniejszej pracy nowych pochodnych 8-hydroksychinoliny.

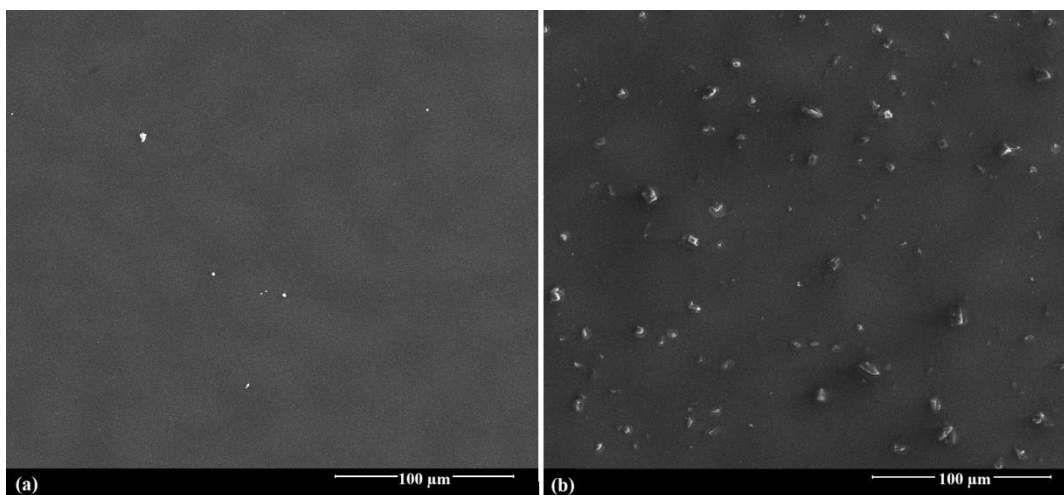
Ważnym elementem badań było opracowanie metodyki wytwarzania cienkich warstw tych materiałów w matrycy polimerowej PVK. Zamierzeniem zasadniczym było uzyskanie danych dotyczących ich właściwości optycznych, biorąc także pod uwagę aspekty związane z morfologią, dyspersją optyczną czynnika i jednorodnością formowanych warstw. Polimery, dzięki swoim unikalnym właściwościom mechanicznym i chemicznym, mogą znacząco wpływać na strukturę oraz właściwości fizyczne warstw. Dlatego też przeprowadzenie badań nad kompozytami omawianych związków z PVK było kluczowym elementem w zrozumieniu ich potencjału aplikacyjnego.

Jednakże głównym celem badań była analiza spektroskopowa i morfologiczna cienkich warstw zawierających pochodne Znq_2 , w szczególności bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R , gdzie $R = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$). Do wytworzenia cienkich powłok $\text{ZnStq}:\text{PVK}$ wykorzystano wypracowane doświadczenia w metodyce osadzania warstw z udziałem Alq_3 i Znq_2 . Opisywane w pracy pochodne ZnStq są nowym, potencjalnie przyszłościowym materiałem metaloorganicznym, który może wykazywać korzystne właściwości fizykochemiczne do zastosowań w optoelektronice. W ostatniej części tego rozdziału omówione zostaną wyniki przeprowadzonych pomiarów, analiza strukturalna oraz charakterystyka optyczna wspomnianych wyżej pochodnych bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową.

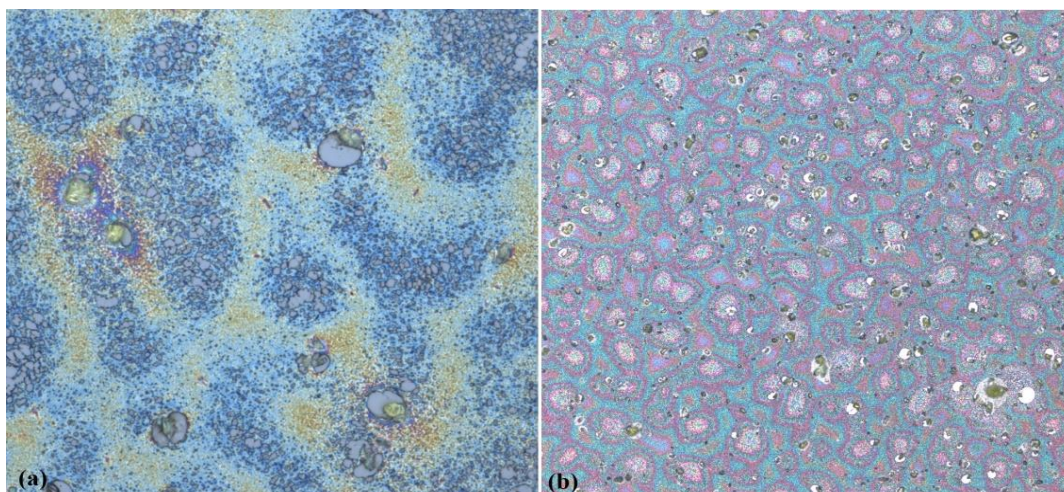
6.1. Tris(8-hydroksychinolina) glinu w matrycy polimerowej (PVK)

Tris(8-hydroksychinolina) glinu (Alq_3) stosowany jest głównie w materiałach luminescencyjnych i elektronicznych materiałach transmisyjnych. Jest on składnikiem organicznych diod emitujących światło (OLED). Zaznaczyć jednak należy, iż w dotychczasowej praktyce warstwy Alq_3 były formowane przede wszystkim na drodze naparowania. Zatem pierwszym krokiem w niniejszej pracy była analiza możliwości formowania cienkich warstw Alq_3 w matrycy polimerowej pod kątem użyteczności w urządzeniach optoelektronicznych, na przykład w OLED-ach. Wykorzystując metodę powlekania obrotowego wytworzono warstwę polimeru przewodzącego PVK, w którym zdyspergowano Alq_3 . W pierwszych krokach ważne było ustalenie preparatyki tworzenia mieszaniny polimeru z badanym materiałem, biorąc pod uwagę dobór stężenia składników oraz procedurę przygotowanie możliwie jednorodnej zawiesiny/roztworu. Metodyka osadzania warstw została opracowana eksperymentalnie. Następnie, przygotowana mieszanina była osadzana, przy wyznaczonych parametrach, a warstwy poddano analizom.

Warstwy Alq_3 :PVK wytwarzano w dichloroetanie i w tetrahydrofuranie. Jakość otrzymanych pokryć (jednorodność, ciągłość, rozmieszczenie ziaren Alq_3) analizowano z wykorzystaniem mikroskopii SEM (**Rys.6.1.**) i mikroskopii konfokalnej (**Rys.6.2.**). Porównując obrazy z obu mikroskopii widać, że w przypadku zastosowania dichloroetanu jako rozpuszczalnika otrzymane zostały stosunkowo jednorodne i ciągłe warstwy. Obserwowane są nieliczne aglomeraty Alq_3 na powierzchni próbki wielkości 2 μm . Dla próbki Alq_3 :PVK, gdzie rozpuszczalnikiem był tetrahydrofuran warstwa już nie jest tak jednorodna i widoczne są duże aglomeraty Alq_3 o wielkości około 7-10 μm . Na **Rys 6.2.(a)** widoczne są obszary oznaczone na niebiesko co świadczy o jednolitej grubości warstwy polimeru, gdzieś tam tylko znajdują się obszary żółte/pomarańczowe, gdzie warstwa była grubsza. Dla tetrahydrofuranu (**Rys. 6.2.(b)**) na obrazie widoczne są jasnofioletowe „plamki”, które mogą sugerować niejednorodności powierzchni otrzymanej próbki.



Rys.6.1. Obrazy SEM topografii powierzchni warstw Alq₃:PVK przy powiększeniu 1000 razy otrzymanych z użyciem dichloroetanu (a) i tetrahydrofuranu (b) jako rozpuszczalnika.

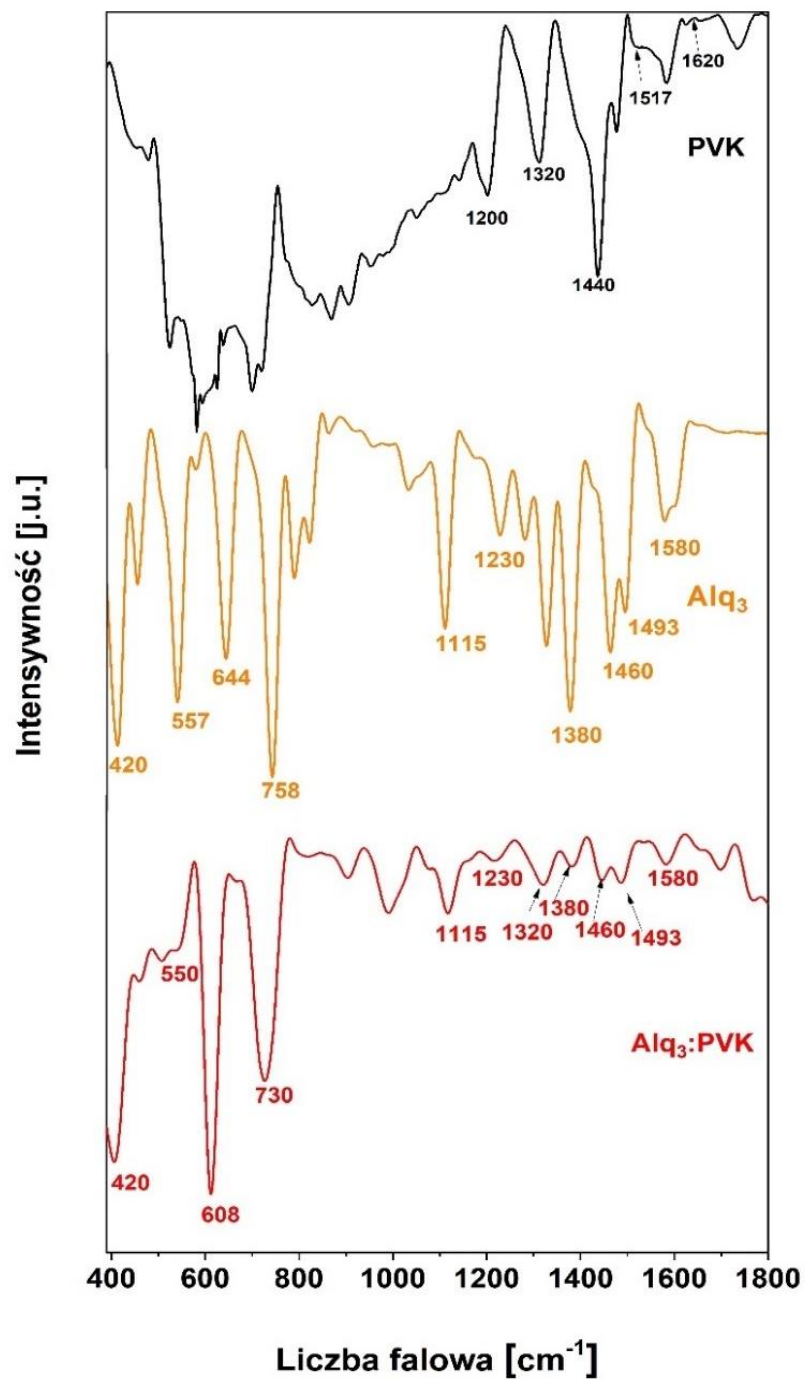


Rys.6.2. Obraz z mikroskopu konfokalnego topografii powierzchni warstw Alq₃:PVK przy powiększeniu 20 razy otrzymanych z użyciem dichloroetanu (a) i tetrahydrofuranu (b) jako rozpuszczalnika. Rozmiary przedstawionych obrazów 645×645 µm.

Na podstawie analiz wybrano dichloroetan jako rozpuszczalnik zapewniający lepszą morfologię pokryć i dalej prezentowane wyniki dotyczą warstw wytworzonych z użyciem tego rozpuszczalnika.

Kolejnym etapem badań była analiza wyników spektroskopii FTIR cienkich warstw polimeru PVK, cienkiej warstwy Alq₃ jak i kompozytów w układzie Alq₃:PVK, których widma przedstawiono odpowiednio na **Rys. 6.3**. Pomiary FTIR przeprowadzono w celu potwierdzenia składu wytworzonych warstw Alq₃ w matrycy polimerowej PVK

oraz monitoringu ewentualnych zmian chemicznych w obrębie obydwu składników mieszaniny.



Rys. 6.3. Widma FTIR warstw polimeru PVK, Alq₃ (proszek) i warstwy Alq₃:PVK.

Na **Rys. 6.3.** linią pomarańczową zaznaczone jest widmo FTIR Alq₃. Charakterystyczne mody drgań dla tego materiału, opisane w literaturze, to pasma pojawiające się przy: 420 cm⁻¹ (Al-N), 557-644 cm⁻¹ (Al-O), 758 cm⁻¹ (Al-O-Al), 1250-1370 cm⁻¹ (wiązanie C-N-C), 1425/1491/1582 cm⁻¹ (pasma związane z obecnością pierścieni aromatycznych w cząsteczce Alq₃), a także pasmo przy 1601 cm⁻¹ (C=C) [115, 116].

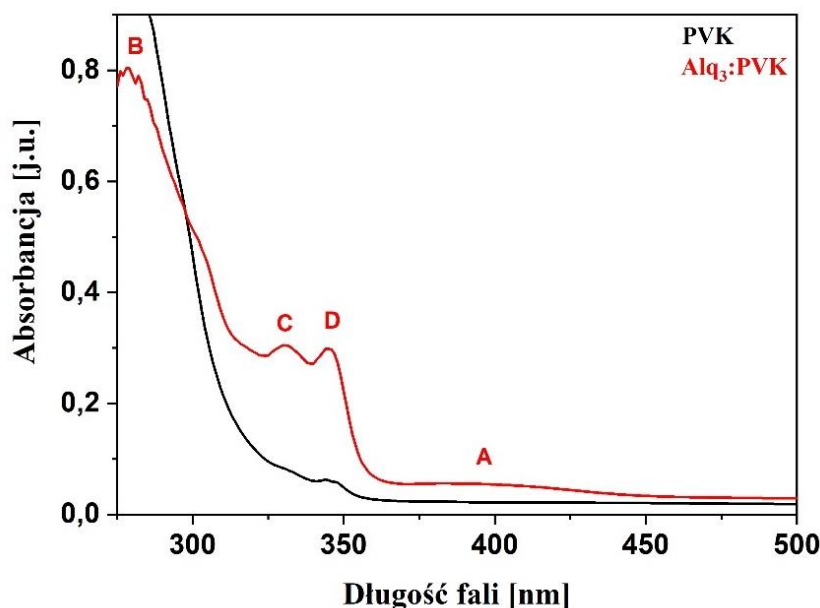
Na **Rys. 6.3.** linią czarną zaznaczone jest widmo FTIR polimeru, dla którego obserwowane są następujące pasma: 1200 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających przypisanych grupie C-N, 1320 cm⁻¹ wynikające z drgań rozciągających wiązania C=C, 1440 cm⁻¹ jako drgania szkieletu pierścienia aromatycznego i pasmo przy 1517 cm⁻¹ przypisane aromatycznym drganiom rozciągającym C=N [117].

Charakterystyczne pasma badanych warstw Alq₃:PVK (czerwona linia na **Rys. 6.3.**) pojawiają się przy 420 cm⁻¹ (Al-N), 540-644 cm⁻¹ (Al-O) i 730-750 cm⁻¹ (Al-O-Al) [115]. Dodatkowo obecne są trzy pasma w zakresach 1109-1116 cm⁻¹, 1230 cm⁻¹, 1364-1380 cm⁻¹, które przypisane mogą być drganiom zginającym CH/CCN i rozciągającym C-N. Ponadto obserwowano drgania hydroksychinolinu przy 1460 cm⁻¹ i 1493 cm⁻¹, gdzie pasma te odpowiadają drganiom rozciągającym i zginającym CC/CN + CH związanym zarówno z pierścieniami pirydylowymi, jak i fenyłowymi w Alq₃ [118]. W obszarze wyższych liczb falowych pasmo 1580-1595 cm⁻¹ przypisać można drganiom rozciągającym C=C obejmującym grupę chinolinową liganda [119].

Większość zidentyfikowanych pasm w kompozycie pochodzi od Alq₃. Intensywność pasm, które można przypisać PVK (1320 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹) jest znacząco niższa. Na podstawie powyższego można skonkludować, iż przeprowadzone pomiary FTIR potwierdzają obecność wszystkich składowych kompozytów w przygotowanych próbkach bez zmian w położeniach pasm świadczących o istotnych zmianach natury chemicznej.

W następnym kroku analizowane były właściwości optyczne otrzymanych cienkich warstw Alq₃:PVK. Widma absorpcji cienkich filmów przedstawiono na **Rys. 6.4.** W przypadku PVK widoczne jest słabe pasmo przy 330 nm oraz pasmo przy 344 nm, które związane są z przejściami π - π^* i n - π^* w cząsteczkach karbazolu PVK [120]. Absorpcja dla wytworzonej cienkiej warstwy Alq₃:PVK charakteryzuje się z kolei czterema pasmami przy 279 nm (pasmo B), 330 nm (pasmo C), 344 nm (pasmo D) i 382

nm (pasmo A). Pasmo A związane jest z przejściem ze stanu podstawowego (S_0) do pierwszego stanu wzbudzonego (S_1). Pasmo B wskazuje na obecność pasma p związanego z centralnymi atomami metalu, gdzie przejście $p-\pi^*$ jest bardziej widoczne [121]. Natomiast pasma C i D są związane z deformacją pierścieni. Widmo warstwy $Alq_3:PVK$ wskazuje na dominujący udział kompleksu glinu w całkowitej absorpcji.

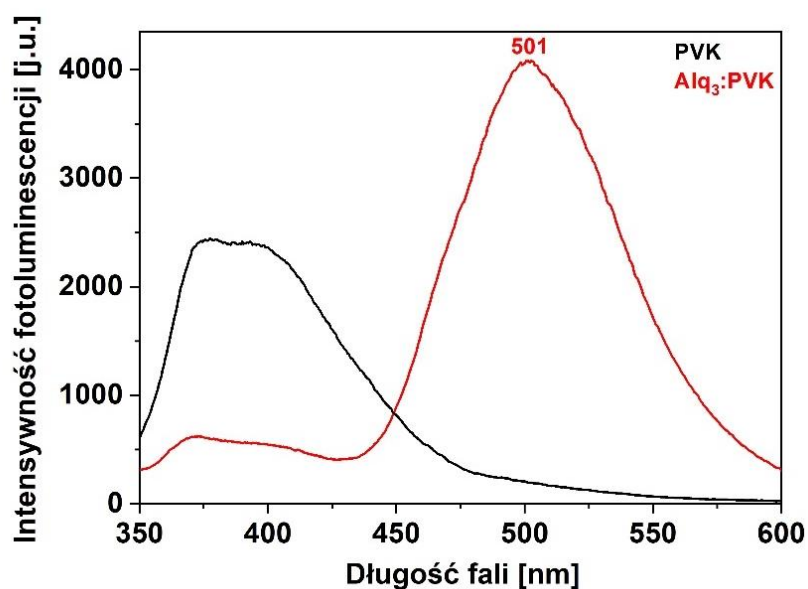


Rys. 6.4. Widma absorpcji cienkich warstw polimeru PVK i $Alq_3:PVK$ wykonanych metodą powlekania obrotowego.

W kolejnym etapie zbadana została fotoluminescencja w funkcji długości fali dla cienkich warstw PVK oraz $Alq_3:PVK$. Widma filmów osadzonych na podłożu krzemowym przedstawiono na **Rys. 6.5**. Maksimum luminescencji dla PVK (linia czarna) przy wzbudzeniu 325 nm wykazuje szerokie pasmo pojawiające się w zakresie 350-475 nm z dwoma lokalnymi maksimumami przy około 380 i 410 nm wynikające z emisji dwóch różnych typów singletowych ekscymerów karbazolu, a także z izolowanych grup karbazolu (przy 380 nm). Qian et al. [122] zasugerowali istnienie dwóch typów ekscymerów w PVK. Pierwsze (o niższej energii) odpowiadają emisji przy 410-420 nm ze względu na ekscymery, które charakteryzują się współpłaszczyznowym układem dwóch sąsiadujących jednostek karbazolu. Drugim rodzajem ekscymerów w PVK są te

o wyższej energii, odpowiadającej szczytowi emisji przy około 380 nm, które tworzone są przez zachodzenie na siebie tylko jednego pierścienia benzenowego [123].

Widma fotoluminescencji, po wzbudzeniu światłem o długości $\lambda_{ex} = 325$ nm, dla cienkich warstw Alq₃:PVK (linia czerwona na **Rys. 6.5.**) emitują w zakresie światła zielonego. Pasma emisji dla cienkich warstw Alq₃:PVK posiada maksimum intensywności przy 500 nm i odpowiada ono rekombinacji stanów wzbudzonych w Alq₃. Stany wzbudzone odpowiedzialne za fotoluminescencję w Alq₃ zlokalizowane są w ligandach. Poziom HOMO jest zlokalizowany po stronie fenolu a LUMO po stronie pirydyli [124].



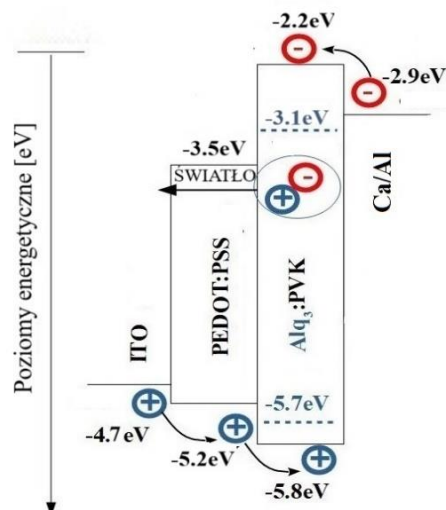
Rys. 6.5. Fotoluminescencja cienkich warstw PVK i Alq₃:PVK wykonanych metodą powlekania obrotowego.

Porównując widma fotoluminescencji Alq₃:PVK do danych literaturowych dotyczących Alq₃ (charakteryzujące się emisją w około 530 nm) można zauważyć, że po wprowadzeniu tego materiału do matrycy polimerowej widmo emisyjne jest przesunięte w stronę krótszych długości fal. Allegrini et al. [125] zasugerowali, że takie przesunięcie wskazuje, że obecność PVK wpływa nie tylko na pasmo absorpcji, ale i na dezaktywację radiacyjną Alq₃.

Podsumowując, wykonane zostały cienkie warstwy Alq₃ zdyspergowanego w matrycy polimerowej PVK metodą powlekania obrotowego. Badania morfologii struktury Alq₃:PVK wykazały, że otrzymane warstwy są stosunkowo jednorodne przy zastosowaniu dichloroetanu jako rozpuszczalnika, co potwierdzają obrazy uzyskane za pomocą SEM i mikroskopu konfokalnego. Analiza widm fotoluminescencji badanych cienkich warstw wskazała, że próbki wykazują emisję w zakresie zielonym z maksimum przy 501 nm. Po przeanalizowaniu wytworzonych cienkich pokryć i zbadaniu ich właściwości optycznych i strukturalnych, można stwierdzić, że struktura Alq₃:PVK może być wykorzystana w diodach OLED. Dlatego też zdecydowano się na wytworzenie struktury OLED z Alq₃:PVK jako warstwą aktywną utworzoną z wykorzystaniem mokrej metody osadzania i będącej alternatywą dla naparowywania termicznego Alq₃.

6.1.1. Dioda OLED na bazie Alq₃:PVK

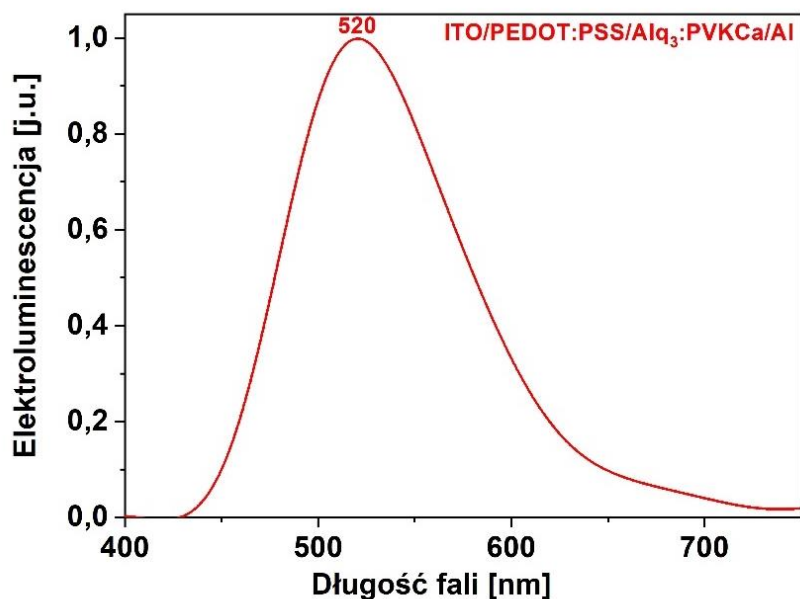
W niniejszym podrozdziale przedstawiona jest dioda OLED, z Alq₃:PVK jako warstwą aktywną. Wytworzona struktura OLED składała się z szkła z ITO jako anody, PEDOT:PSS jako warstwy wstrzykującej dziury, warstwy emisyjnej Alq₃:PVK, oraz górnej elektrody-katody Ca/Al (patrz **Rys. 5.2.(a)**). **Rys. 6.6.** przedstawia diagram pasm energetycznych poszczególnych warstw w badanym układzie ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al. Dodatkowo na diagramie podane są energie HOMO LUMO dla materiałów składowych (PEDOT:PSS, Alq₃ i PVK) oraz prace wyjścia dla ITO i katody Ca/Al [126-128]. Wysoce przezroczysta warstwa ITO jest używana jako anoda zapewniająca przepuszczalność światła. ITO jest również dobrym przewodnikiem o wysokiej funkcji pracy, co ułatwia wstrzykiwanie dziur do PEDOT:PSS. Gdy napięcie jest przyłożone do elektrod OLED, dziury są wstrzykiwane i transportowane z ITO (anody) do Alq₃:PVK, tj. warstwy emitującej, przez PEDOT:PSS, podczas gdy elektrony są wstrzykiwane i transportowane z Ca/Al (katody) do warstwy emisyjnej. PEDOT:PSS jest używany jako warstwa wstrzykiwania dziur i ułatwia wstrzykiwanie dziur z ITO do Alq₃:PVK. W ten sposób nośniki elektronów i dziur są transportowane do Alq₃:PVK, gdzie następuje rekombinacja par elektron-dziura. Należy zauważyć, że PVK odpowiada za transport dziur w tej warstwie. Ekscytony wytwarzane w warstwie emisyjnej powracają do stanu podstawowego i emitują światło.



Rys. 6.6. Diagram pasm energetycznych poszczególnych warstw diody w układzie ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al.

W celu zbadania podstawowej charakterystyki wytworzonej diody OLED zbadano między innymi jej elektroluminescencję w zależności długości fali naświetlania, i zależność gęstości prądu od przyłożonego napięcia.

Widmo elektroluminescencji (EL) przygotowanej diody OLED o strukturze szkło/ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al, pokazano na **Rys. 6.7**. W **Tabeli 1** przedstawiono wybrane parametry badanej diody. Można zauważyć, że OLED oparty na Alq₃:PVK wykazuje silną zieloną emisję z maksimum przy 520 nm. Dodatkowo obliczona została szerokość połówkowa FWHM (ang. *full width at half maximum*) dla otrzymanego widma elektroluminescencyjnego i wyniosła ona 100 nm. Struktura ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al, gdzie grubość warstwy Alq₃:PVK wynosiła około 103 nm, charakteryzuje się jasnością 1049 cd/m², maksymalna wydajność prądowa Max CE (ang. *Maximum current efficiency*) wynosi 0,86 cd/A. Parametr Max CE opisuje stosunek jasności do prądu diody OLED, czyli wydajność świetlną uwzględniającą wrażliwość ludzkiego oka na różne długości fal światła w zakresie widzialnym.

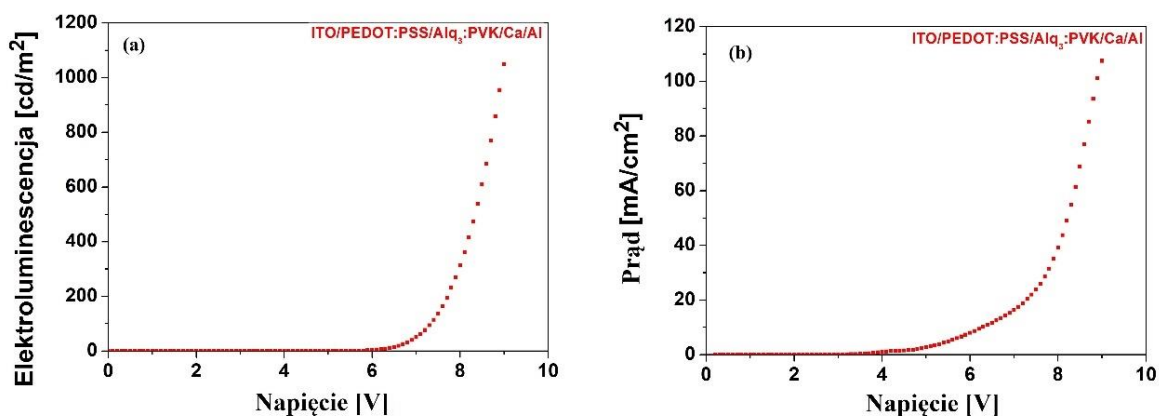


Rys. 6.7. Widmo elektroluminescencji struktury OLED ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al.

Tabela 1. Wybrane parametry OLED ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al, gdzie λ_{ELmax} – położenie maksimum pasma emisji elektroluminescencji, U_T – napięcie progowe, B_{max} – maksymalna jasność, Max CE – maksymalna wydajność prądowa, FWHM – szerokość połówkowa pasma emisji, d – grubość warstwy emisyjnej Alq₃:PVK w urządzeniu OLED

λ_{ELmax} [nm]	U_T [V]	B_{max} [cd/m ²]	MaxCE [cd/A]	FWHM [nm]	d [nm]
520	6,91	1049	0,89	100	103

Rys. 6.8.(a) przedstawia zależność elektroluminescencji od przyłożonego napięcia, a **Rys. 6.8.(b)** krzywą zależności gęstości prądu od przyłożonego napięcia, dla OLED o strukturze ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al. Charakterystyka wartości elektroluminescencji od przyłożonego napięcia wykazuje cechy typowe dla urządzeń elektroluminescencyjnych. Jest to charakterystyczny szybki wzrost luminancji po przekroczeniu pewnego progu napięcia. Badany OLED wykazuje maksymalną wartość jasności na poziomie około 1049 cd/m² przy wydajności prądowej na poziomie 0,86 cd/A. W przypadku charakterystyki prądowo-napięciowej badanego OLED-a wyznaczono napięcie progowe (U_T) (czyli wartość napięcia, po przekroczeniu której dioda zaczyna świecić) na poziomie 6,91 V.



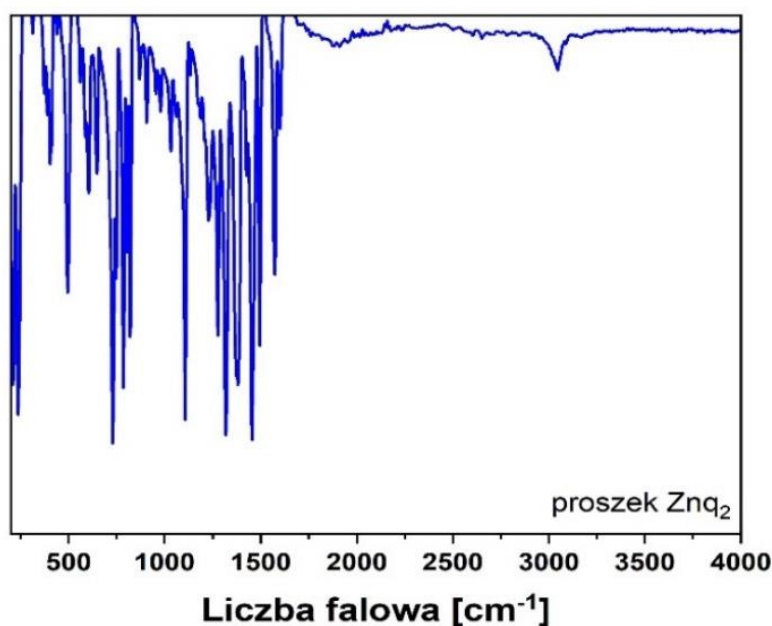
Rys. 6.8. Charakterystyka elektroluminescencji w zależności od napięcia (a) i krzywa gęstości prądu w zależności od napięcia (b) dla przygotowanej struktury ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al.

W większości przypadków opisywanych w literaturze, warstwa Alq₃ (w tym w zastosowaniach jako element OLED) jest naporowywana. Przykładowo X. Jiang et al. [129] wykonali strukturę ITO/PVK/Alq₃/Al, dla której uzyskane wartości jasności wynosiły odpowiednio: 506 cd/m² i 75 cd/m² dla grubości 110 nm (PVK = 40 nm, Alq₃ = 70 nm) oraz 130 nm (PVK = 110 nm, Alq₃ = 26 nm). Stwierdzili oni także, że wzrost grubości warstw Alq₃ i zmniejszenie grubości PVK powoduje znaczny wzrost wartości jasności. Uzyskana przez X. Jiang et al. jasność diody jest dużo niższa od jasności diody omawianej w tej pracy.

Analogiczna do przedstawionej powyżej struktura OLED ITO/PEDOT/Alq₃:PVK/Ca/Al została z kolei opisana przez Zhang et al. [130]. Warstwa aktywna Alq₃:PVK również została wykonana metodą powlekania obrotowego. Autorzy ustalili, że wydajność elektroluminescencji (EL) wytworzonej struktury OLED zależy od stężenia Alq₃ i poli(N-winylokarbazolu) (PVK). Dodatkowo stwierdzili, że urządzenie z warstwami Alq₃:PVK, gdzie stosunek Alq₃:PVK wynosi 2:10, wykazało maksymalną wydajność EL. Jednakże intensywność świecenia dla uzyskanych przez Zhang et al. diod była o wiele niższa od diody opisanej w tej pracy i wynosiła około 150 cd/m² dla stosunku 2:10 (stężenie w/w).

6.2. Bis(8-hydroksychinolina) cynku w matrycy polimerowej PVK (Znq₂:PVK)

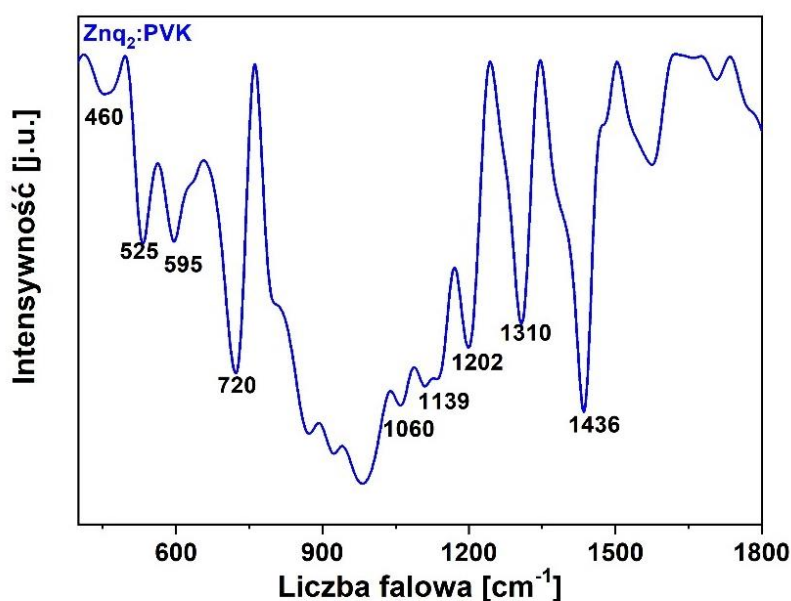
W tym podrozdziale zostaną przedstawione wyniki badań wykonane dla cienkich warstw bis(8-hydroksychinoliny) cynku (Znq₂) zdyspergowanego w matrycy polimerowej PVK. W pierwszym etapie badań zarejestrowano widmo zakupionego proszku Znq₂ celem określenia jego formy krystalicznej (**Rys. 6.9.**).



Rys.6.9. Widmo FTIR dla proszku Znq₂.

Przedstawione na **Rys. 6.9.** wskazuje jednoznacznie, iż związek występuje w formie bezwodnej (tetramer). Widmo FTIR dla fazy dwuwodnej miałoby dodatkowe szerokie pasmo przy 3200 cm⁻¹[131], które tutaj jest niewidoczne. Warto też wspomnieć, strukturach OLED zazwyczaj stosowany jest bezwodny (Znq₂)₄, który zapewnia lepsze właściwości optyczne. Mając pewność odnośnie formy krystalicznej związku kompleksowego, wytworzono cienkie warstw Znq₂ zdyspergowanego w matrycy polimerowej PVK metodą powlekania obrotowego, opierając się na wcześniej wypracowanej procedurze.

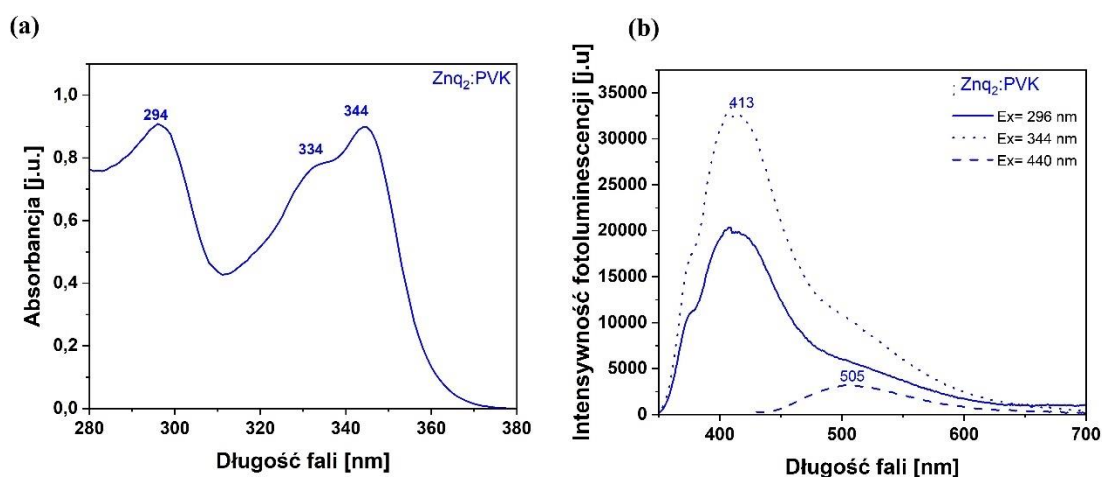
Kolejnym krokiem było sprawdzenie składu otrzymanych warstw, do czego ponownie wykorzystano spektroskopię w podczerwieni. Zarejestrowano widmo FTIR (**Rys. 6.10.**) i zaobserwowano m.in. piki w zakresie $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, które związane są z drganiami rozciągającymi Zn-O i Zn-N, a przy około 595 i 720 cm^{-1} z deformacjami pierścieni w płaszczyźnie [132]. Dodatkowo pojawiają się charakterystyczne pasma dla polimeru PVK przy: 1060 cm^{-1} (C=C w pierścieniu aromatycznym), 1139 cm^{-1} (drżanie deformacyjne C-H w płaszczyźnie pierścienia aromatycznego), 1202 cm^{-1} (pasma grupy C-N winylokarbazolu), 1436 cm^{-1} (drżanie deformacyjne CH₂ grupy winyldenowej) [133]. Natomiast drżania przy 1310 cm^{-1} dla badanych próbek przypisano grupie chinolinowej Znq₂ [134]. W przeciwieństwie do warstw Alq₃:PVK, gdzie większość zidentyfikowanych pasm w kompozycie pochodziła od Alq₃, w Znq₂:PVK widoczne są zarówno pasma od Znq₂ jak i PVK.



Rys. 6.10. Widmo FTIR dla Znq₂:PVK.

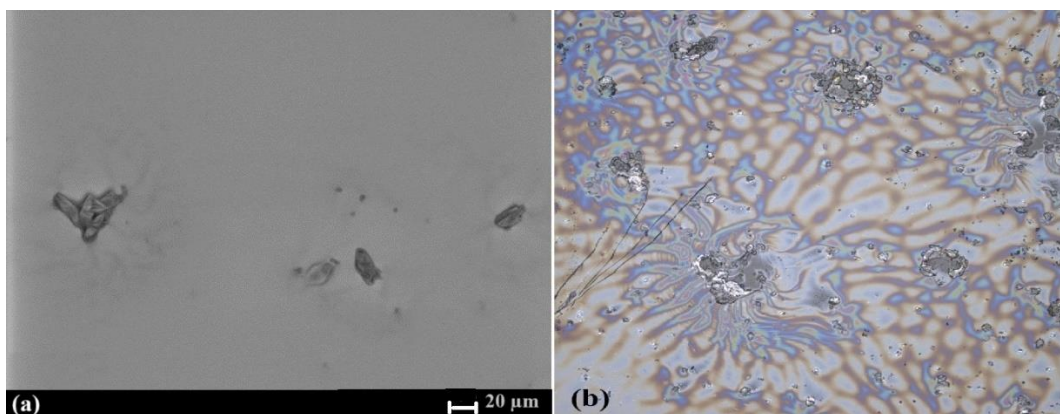
Widma absorpcyjne osadzonej cienkiej warstwy Znq₂:PVK przedstawiono na **Rys. 6.11.(a)**. Dla Znq₂:PVK pasma absorpcji zlokalizowane przy 294, 334 i 344 nm przypisuje się wiązaniu $\pi\text{-}\pi^*$ grupy 8-hydroksychinolinowej kompleksu cynku [62]. **Rys. 6.11.(b)** przedstawia z kolei widma fotoluminescencji warstw Znq₂:PVK zarejestrowane dla trzech długości fal wzbudzenia: 296, 344 i 440 nm. Na widmie, dla

wzbudzeń 296 i 344 nm widoczne są dwa piki: pierwszy przy 413 nm wynika z obecności PVK, który, jak się uważa, jest powiązany z ekscymerami wewnątrzłańcuchowymi o różnych konfiguracjach dwóch sąsiadujących grup karbazolowych [135]. Natomiast drugi pik widoczny na zboczu pasma PVK przy 505 nm pochodzi od Znq_2 . Dla wzbudzenia przy 440 nm obserwowane jest jedynie pasmo od metalochinoliny cynku przy 505 nm.



Rys. 6.11. Widmo absorpcji (a) oraz fotoluminescencji przy długości fali wzbudzenia równych 296, 344 i 440 nm (b) cienkiej warstwy Znq_2 :PVK.

Rys. 6.12. przedstawia topografię powierzchni Znq_2 :PVK przy powiększeniu 500 razy (SEM) oraz obraz z mikroskopu konfokalnego przy powiększeniu 20 razy. Dla badanej warstwy można zaobserwować formowanie się aglomeratów Znq_2 . Szczególnie jest to widoczne dla zdjęcia z mikroskopu konfokalnego. Ta aglomeracja może wynikać z obecności kilku interakcji, takich jak oddziaływania w układach π - π , wiązania wodorowe C-H...O i interakcje C-H... π pomiędzy tymi cząstkami [136]. Wielkości takich aglomeratów wynoszą między 20 a 50 μm . Zaznaczyć tutaj należy, iż przypadku warstw Znq_2 :PVK nie udało się uzyskać tak jednorodnej struktury jak w przypadku Alq_3 :PVK. Dodatkowo w przypadku Alq_3 aglomeraty były dużo mniejsze. Na **Rys. 6.12.(b)** widać, że warstwa polimeru jest niejednorodna w pobliżu aglomeratów. Oprócz aglomeratów widoczne są mniejsze ziarna Znq_2 .

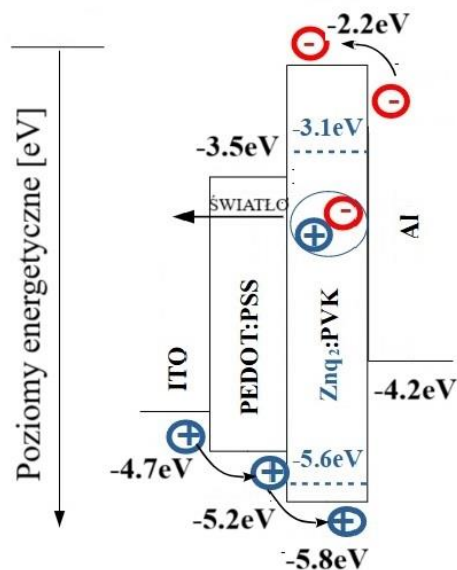


Rys. 6.12. *Obraz SEM powierzchni Znq₂:PVK przy powiększeniu 500 razy (a); zdjęcie z mikroskopu konfokalnego przy powiększeniu 20x; rozmiar obrazu 645×645 μm (b).*

Podsumowując, wykonane zostały cienkie warstwy Znq₂ zdyspergowanego w matrycy polimerowej PVK metodą powlekania obrotowego. Badania morfologii struktury Znq₂:PVK, uzyskane za pomocą SEM i mikroskopu konfokalnego wykazały, że otrzymane warstwy nie są tak jednorodne jak warstwy Alq₃:PVK. Na widmie fotoluminescencji, widoczne są dwa piki: pierwszy przy 413 nm odpowiadający PVK i drugi pik przy 505 nm odpowiadający Znq₂. Po przeanalizowaniu wytworzonych cienkich pokryć i zbadaniu ich właściwości optycznych i strukturalnych, zdecydowano się na wytworzenie struktury OLED z Znq₂:PVK jako warstwą aktywną.

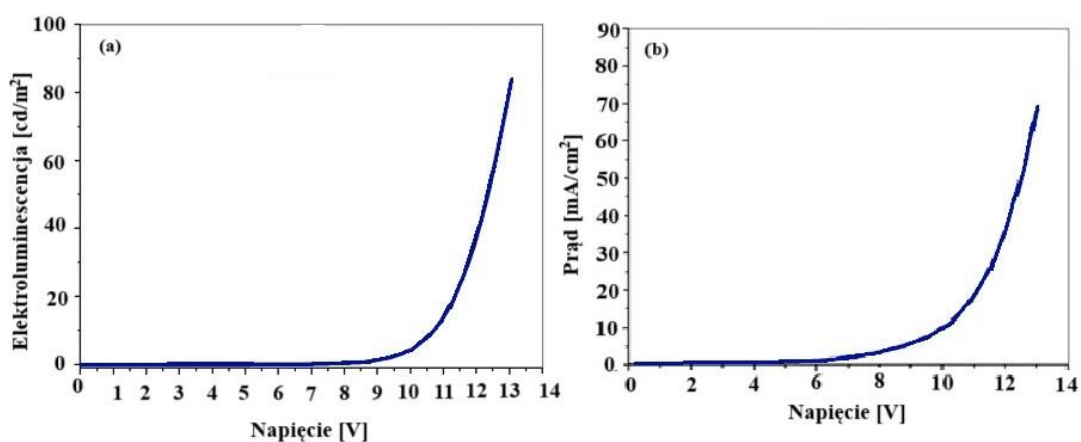
6.2.1. Dioda OLED na bazie Znq₂:PVK

W tym podrozdziale zostanie przedstawiona dioda OLED z układem Znq₂:PVK jako warstwą aktywną. Struktura OLED składała się z szkła z ITO jako anody, PEDOT:PSS jako warstwy wstrzykującej dziury, warstwy emisyjnej Znq₂:PVK, oraz górnej elektrody w postaci katody Al (patrz **Rys. 5.2.(b)**). **Rys. 6.14.** przedstawia diagram pasm energetycznych poszczególnych warstw w opisanym układzie ITO/PEDOT:PSS/Znq₂:PVK/Al. Dodatkowo na diagramie podane są energie HOMO i LUMO dla materiałów składowych (PEDOT:PSS, Znq₂ i PVK) oraz prace wyjścia dla ITO i katody Al [126, 127, 137].



Rys. 6.14. Diagram pasm energetycznych poszczególnych warstw w układzie ITO/PEDOT:PSS/Znq₂:PVK/Al.

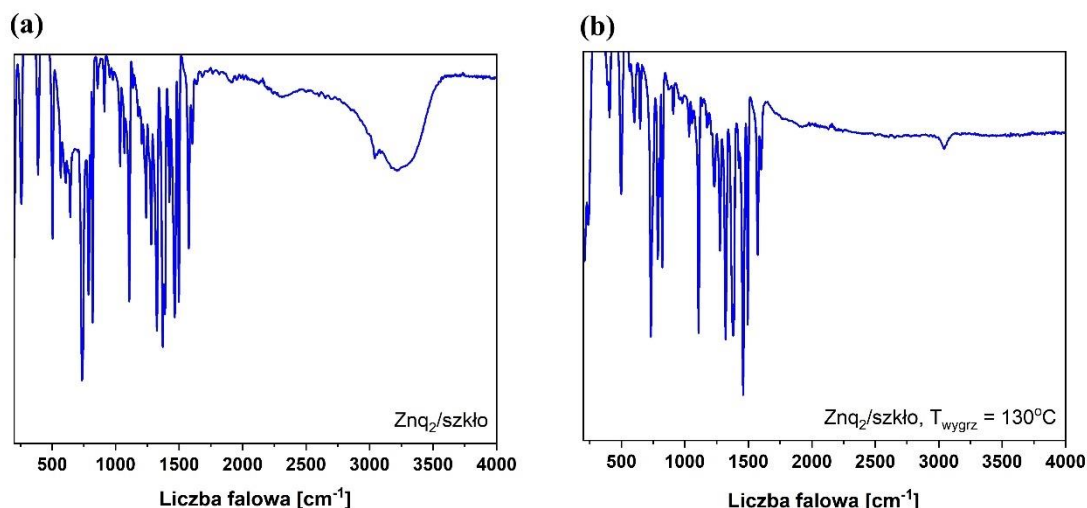
W celu zbadania podstawowych charakterystyk wytworzonej diody OLED zbadano między innymi jej elektroluminescencję i zależność gęstości prądu od przyłożonego napięcia. Charakterystyka elektroluminescencyjno-napięciowa przedstawiona jest na **Rys. 6.15.(a)**. Badany OLED wykazuje maksymalną wartość jasności na poziomie około 83 cd/m² przy wydajności prądowej na poziomie 0,12 cd/A. **Rys. 6.15.(b)** przedstawia charakterystykę prądowo-napięciową badanej struktury. Na podstawie tego pomiaru wyznaczono napięcie progowe U_T na poziomie 8,94 V.



Rys. 6.15. Wykres elektroluminescencji od napięcia (a) i gęstości prądu od napięcia (b) dla konstrukcji ITO/PEDOT:PSS/Znq₂:PVK/Al.

Omówiona w tej pracy dioda posiada zdecydowanie słabsze parametry (w szczególności maksymalną wartość jasności) od diod Znq₂ opisanych przez innych autorów. Rawat et al. opisują OLED o strukturze ITO/PEDOT:PSS (40nm)/NPB (20nm)/Znq₂ (50nm)/BCP (7nm)/LiF (0,8nm)/Al (200nm), gdzie warstwa aktywna została osadzona w wysokiej próżni ($\sim 1 \div 5 \times 10^{-6}$ mbar) [138]. Uzyskana przez nich dioda charakteryzowała się maksymalną elektroluminescencją przy długości fali 540 nm, maksymalną wydajnością prądową wynoszącą 0,64 cd/A, a maksymalna jasność była wyższa od wyników i wyniosła 791 cd/m². Sano et al. [139] przedstawili prostą konstrukcję diody OLED ITO/TPD (50 nm)/Znq₂/Al, w której warstwę emisyjną naniesiono próżniowo z fazy gazowej jak wyżej. Uzyskana przez autorów maksymalna wartość jasności wynosząca 16200 cd/m² jest najwyższą wartością kiedykolwiek uzyskaną dla Znq₂. Lim et al. [140] zmodyfikowali strukturę z TPD/Znq₂ i zaproponowali strukturę ITO/TPD:PMDA-ODA PI/Znq₂/Al, gdzie PMDA-ODA P1 zastosowano jako polimer matrycowy wiążący HTM. Warstwa emisyjna została naparowana termicznie, a maksymalna uzyskana przez nią wartość jasności wyniosła 3000 cd/m².

Podsumowując, badania nad diodą OLED opartą na strukturze ITO/PEDOT:PSS/Znq₂:PVK/Al wykazały bardzo słaby poziom jasności (83 cd/m²) w porównaniu do OLED-ów na bazie Znq₂ opisanych w literaturze. W związku z powyższym przeprowadzono kolejne badanie mające na celu wyjaśnienie tego niekorzystnego zjawiska. Za prawdopodobną przyczynę uznano zmiany w strukturze Znq₂ w trakcie formowania się warstw, które mogły tłumić emisję światła i pogarszać działanie diod OLED. W celu weryfikacji tego przypuszczenia, zdecydowano się na ponowne przeanalizowanie widm FTIR, tym razem dla Znq₂, który rozpuszczono w dichloroetanie, następnie nakroplono na podłoże i pozostawiono do odparowania rozpuszczalnika (**Rys. 6.15(a)**).

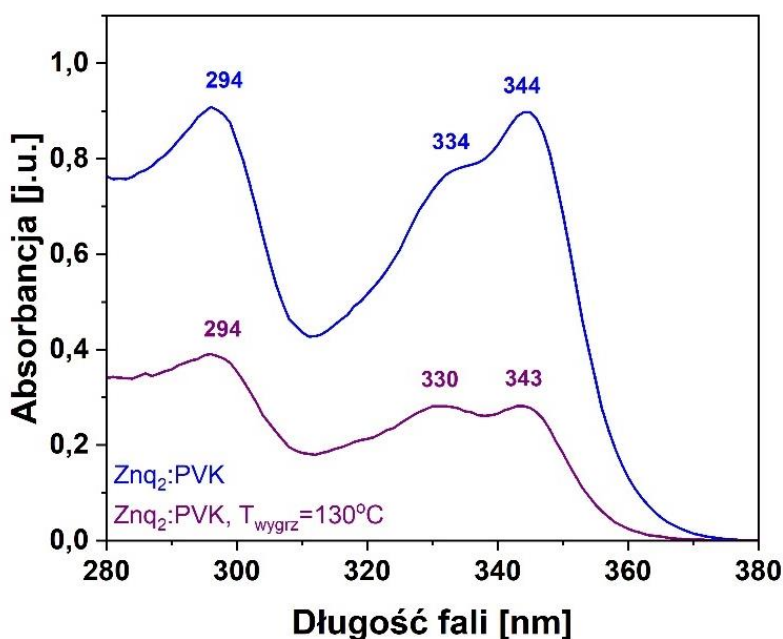


Rys. 6.15. Widma FTIR dla nakropionego na szkło Znq_2 rozpuszczonego w dichloroetanie (a) i nakropionego na szkło Znq_2 rozpuszczonego w dichloroetanie oraz wygrzanego w $130\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

Wyniki potwierdziły to przypuszczenie. Dla warstwy nakropionej na podłoże (**Rys. 6.15.(a)**) Znq_2 występował w formie dwuwodnej ($Znq_2 \cdot 2H_2O$), o czym świadczy obecność szerokiego pasma O-H pojawiającego się w zakresie $3000\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. Konieczna była zatem modyfikacja procesu wytwarzania cienkich warstw, tak aby uzyskać formę bezwodną. Zdecydowano się na wygrzewanie warstw w $130\text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura ta została tak dobrana (patrz rozdział 4.1.3), by miało miejsce przejście fazowe z dwuwodnego $Znq_2 \cdot 2H_2O$ do bezwodnego $(Znq_2)_4$. Jednocześnie ważnym było, by temperatura nie spowodowała degradacji polimeru. Powtórzone zostały pomiary FTIR dla warstwy po wygrzaniu jej w $130\text{ }^\circ\text{C}$ (**Rys. 6.15.(b)**) i uzyskany został bezwodny Znq_2 , podobnie jak dla wyjściowego proszku użytego do tworzenia mieszaniny do osadzania (**Rys.6.9.**).

Zmiany strukturalne kompleksu cynku z 8-hydroksychinoliną mogą istotnie wpływać na jego właściwości optyczne. Było to analizowane w następnym kroku dla docelowego układu $Znq_2\text{:PVK}$. Widma absorpcyjne cienkiej warstwy $Znq_2\text{:PVK}$ naniesionej na podłoże szklane przed i po wygrzaniu w temperaturze $130\text{ }^\circ\text{C}$ przedstawiono na **Rys. 6.16**. Dla $Znq_2\text{:PVK}$ pasma absorpcji zlokalizowane przy 294, 334 i 344 nm przypisuje się wiązaniu $\pi\text{--}\pi^*$ grupy 8-hydroksychinolinowej kompleksu cynku [62]. Po wygrzaniu próbki widoczne jest niewielkie przesunięcie pasm w kierunku krótszych długości fal (tj. 330 i 343 nm). Może to wynikać z powstawania różnego

rodzaju przegrupowań chemicznych cząsteczek. Dla próbki po wygrzaniu następuje obniżenie intensywności absorpcji, co związane być może ze zmianami na powierzchni próbki po wygrzaniu. Dodatkowo możemy zaobserwować zmianę stosunku intensywności pasm absorpcji. Obserwuje się, że intensywność po wygrzaniu pasma przy 330 nm zrównała się z tym przy 343 nm. Podobną zależność zaobserwowali D. Painuly et al. [134], którzy badali absorpcję dwóch form Znq_2 i również zauważyli zmianę kształtu tego pasma w przypadku $(Znq_2)_4$. Po wygrzaniu badanej warstwy postać zmienia się na bezwodną $(Znq_2)_4$, która może być amorficzna i ma tendencję do tworzenia tetrameru.



Rys. 6.16. Widma absorpcji cienkiej warstwy $Znq_2:PVK$ wykonanej metodą powlekania obrotowego przed wygrzaniem (linia niebieska) i po wygrzaniu w $130\text{ }^\circ\text{C}$ (linia fioletowa).

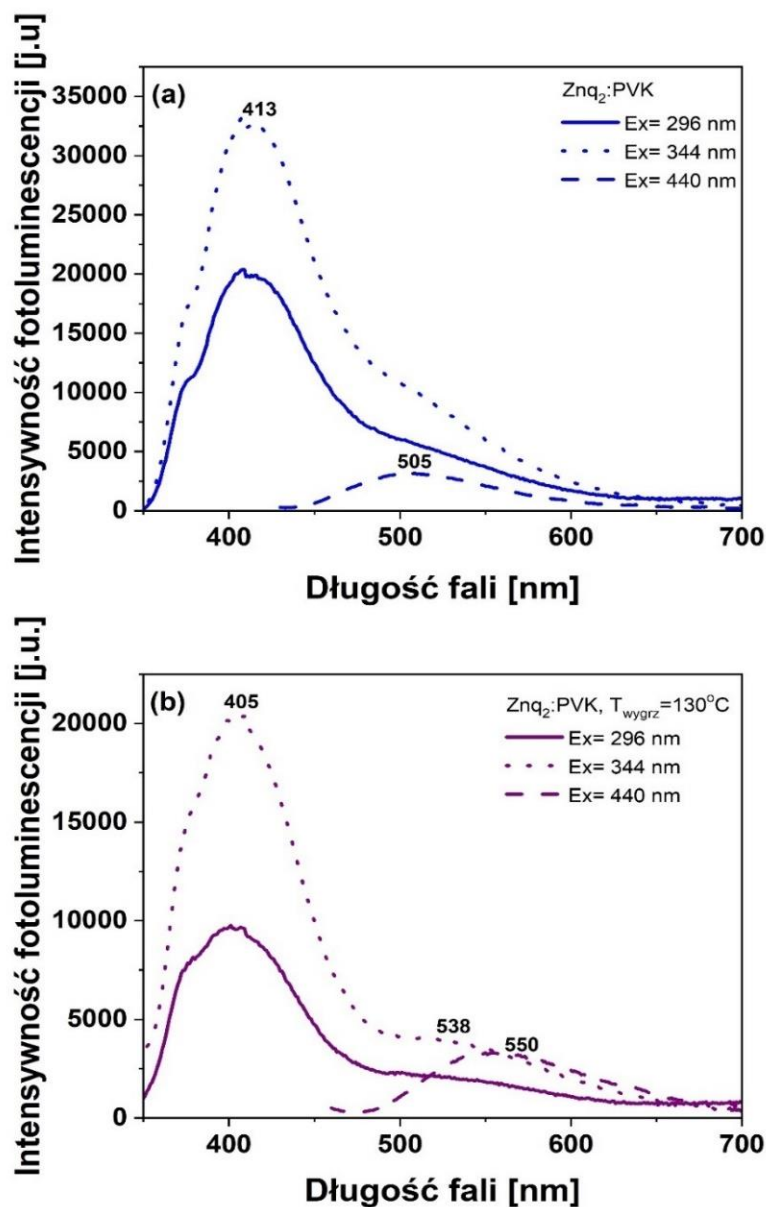
Rys. 6.17. przedstawia widma fotoluminescencji warstw $Znq_2:PVK$ na podłożu szklanym przed wygrzewaniem (**Rys. 6.17.(a)**) i po wygrzaniu w $130\text{ }^\circ\text{C}$ (**Rys. 6.17.(b)**) dla trzech długości fal wzbudzenia: 296, 344 i 440 nm. Na widmie, dla badanej próbki przed wygrzewaniem, dla wzbudzeń 296 i 344 nm widoczne są dwa piki: pierwszy przy 413 nm odpowiada PVK, który, jak się uważa, jest powiązany z ekscymerami wewnątrzłańcuchowymi o różnych konfiguracjach dwóch sąsiadujących grup

karbazolowych [135]. Natomiast drugi pik przy 505 nm odpowiada Znq_2 . Dla wzbudzenia przy 440 nm obserwowane jest pasmo od metalochinoliny cynku przy 505 nm. Po wygrzaniu warstwy Znq_2 :PVK (**Rys. 6.17.(b)**) dla wzbudzeń 296 i 344 nm można zaobserwować dwa piki: przy 405 nm odpowiadające PVK i przy 538 nm odpowiadające Znq_2 . Dla wzbudzenia przy 440 nm pasmo od metalochinoliny cynku pojawia się przy 550 nm. Obserwowana emisja fotoluminescencji w metaloorganicznym kompleksie Znq_2 wynika z przejścia elektronowego wewnątrzligandowego (przeniesienie ładunku), a przejścia elektronów mają charakter $\pi-\pi^*$ i są powiązane z przejściami $S_0 \rightarrow S_1$ kompleksu Znq_2 [65]. W pracy Topkinsa et al. [62] porównano m.in. wyniki fotoluminescencji dla Znq_2 i Znq_2 w matrycy polimerowej PVK, gdzie ustalono, że w przypadku Znq_2 maksimum piku fotoluminescencji wyniosło 542 nm, natomiast po zdyspergowaniu tego materiału w matrycy PVK maksimum przesunęło się do 528 nm. To przesunięcie jest związane z odciągającą elektrony naturą podstawnika sulfonamidowego.

Ponadto wraz ze wzrostem wartości wzbudzenia dla próbek wygrzanych (**Rys.6.17.(b)**) z 296 nm na 440 nm można zaobserwować przesunięcie piku fotoluminescencji z 538 nm na 550 nm. Zjawisko przesuwania maksimum widm fotoluminescencji pod wpływem zmiany długości fali wzbudzenia jest charakterystyczne dla metalochinolin. Zjawisko to opiera się na sprzężeniu drgań poszczególnych ligandów z przejściami fluorescencyjnymi [141, 142]. Dodatkowo cząsteczki metalochinoliny mają specyficzną konfigurację geometryczną i ten sam poziom energii, przez co stopień swobody ich drgań może być zmniejszony. Podczas wzbudzenia wzbudzane są jedynie cząsteczki, których poziom energii odpowiada długości fali wzbudzenia [143].

Porównując pasma przed (**Rys.6.17.(a)**) i po wygrzaniu (**Rys.6.17.(b)**) w temperaturze 130 °C obserwowane jest w pierwszej kolejności przesunięcie pasma odpowiadającego PVK z 413 nm przed wygrzaniem na 405 nm po wygrzaniu. W przypadku pasm od Znq_2 dla wzbudzeń 296 i 344 nm obserwowane jest przesunięcie z 505 nm dla próbki przed wygrzaniem na 538 nm dla próbki po wygrzaniu. W przypadku wzbudzenia 440 nm obserwowane jest przesunięcie z 505 nm dla próbki przed wygrzaniem na 550 nm dla próbki po wygrzaniu. Obserwowane przesunięcia są spowodowane tym, że przed wygrzaniem otrzymana została forma dwuwodna $Znq_2 \cdot 2H_2O$. Wskazują na to jednoznacznie opisane wyżej wyniki badań IR.

Po podgrzaniu badanej warstwy do 130 °C postać zmienia się na bezwodną $(Znq_2)_4$. Łącząc dwie cząsteczki bezwodnego chinolanu cynku z dwoma mostkującymi atomami tlenu, powstaje jednostka antysymetryczna [134]. Dwie takie jednostki połączone dwoma mostkującymi atomami tlenu sprawiają, że cała cząsteczka przybiera strukturalnie formę tetrameryczną, wykazującą zmodyfikowany obraz widma fotoluminescencji [134].



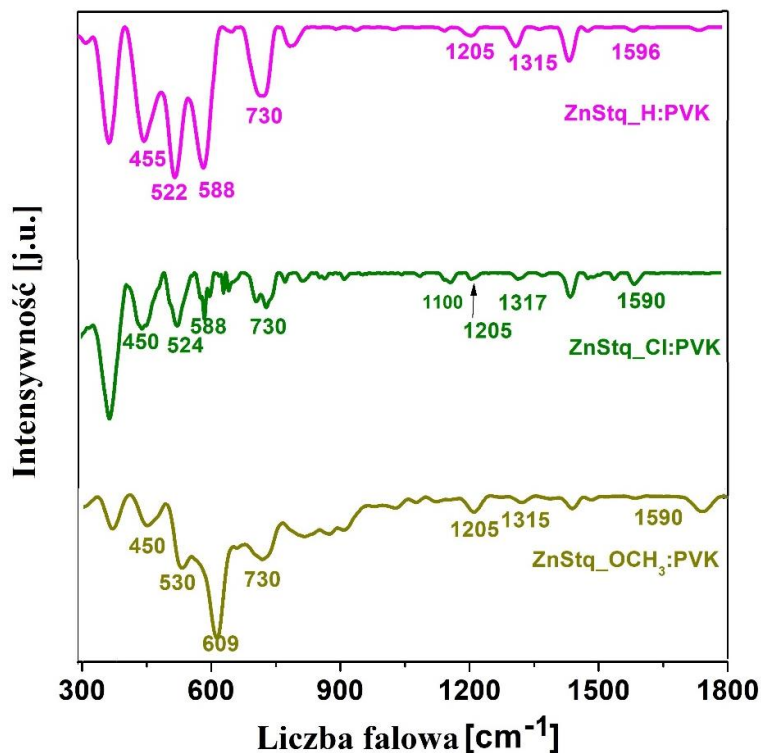
Rys. 6.17. Fotoluminescencja cienkiej warstwy Znq_2 :PVK przed wygraniem (a) i po wygraniu (b) przy wzbudzeniach 296, 344 i 440 nm.

W niniejszym podrozdziale przeanalizowane zostały cienkie warstwy Znq_2 w matrycy polimeru PVK. Cząsteczka Znq_2 ma tendencję do tworzenia dwuwodnego kompleksu. Zaobserwowano to także w przypadku badanych warstw. Rozpuszczanie tego kompleksu i jego ponowna, szybka krystalizacja w trakcie formowania warstw powoduje zatem zmiany w otoczeniu koordynacyjnym atomu centralnego. Dlatego też zdecydowano się na wygrzanie badanych warstw w temperaturze $130\text{ }^\circ\text{C}$, aby wymusić powrotną zmianę formy Znq_2 z dwuwodnej na bezwodną. Forma bezwodna $(Znq_2)_4$ jest bardziej korzystna w zastosowaniach optoelektronicznych, ponieważ zapewnia lepsze właściwości optyczne w diodach OLED [130]. W przypadku pomiarów fotoluminescencji obserwowano istotne przesunięcie maksimum emisji Znq_2 z 505 nm na 550 nm w przypadku próbki wygrzanej. Przy wytwarzaniu diody OLED (opisanej w rozdziale 6.2.1) struktura ITO/PEDOT:PSS/ Znq_2 :PVK była wygrzewana w $70\text{ }^\circ\text{C}$, co musiało być niewystarczające do przejścia w formę $(Znq_2)_4$. W przyszłości planowane jest wytworzenie struktury OLED, gdzie warstwa aktywna po naniesieniu będzie wygrzana w $130\text{ }^\circ\text{C}$.

6.3. Bis(8-hydroksychinolina) cynku z grupą styrylową w matrycy polimerowej PVK ($ZnStq_R$:PVK, gdzie $R = H, Cl, OCH_3$)

W niniejszym rozdziale zostaną omówione wyniki badań przeprowadzonych dla warstw pochodnych bis-(8-hydroksychinolinoliny) cynku z grupą styrylową, gdzie w pozycji drugiej styrochinoliny występuje atom wodoru, chloru bądź grupa OCH_3 (**Rys. 4.5(b)**), zdyspergowanych w matrycy polimerowej PVK (tj. $ZnStq_H$:PVK, $ZnStq_Cl$:PVK i $ZnStq_OCH_3$:PVK). Cienkie pokrycia z udziałem tego materiału zostały wytworzone z zastosowaniem metody powlekania obrotowego, w warunkach analogicznych, jak dla wcześniej opisanych warstw Znq_2 :PVK czy Alq_3 :PVK.

Spektroskopia FTIR posłużyła do zbadania składu warstw nowych kompleksów w matrycy polimerowej PVK. Wyniki z tego pomiaru przedstawiono na **Rys. 6.18**. Pasma w zakresie $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ związane są między innymi z drganiami rozciągającymi Zn-O i drganiami rozciągającymi Zn-N [132]. Dodatkowo, piki przy około $589\text{--}610\text{ cm}^{-1}$ i 730 cm^{-1} były powiązane z deformacjami pierścieni chinolinowych w płaszczyźnie [132].

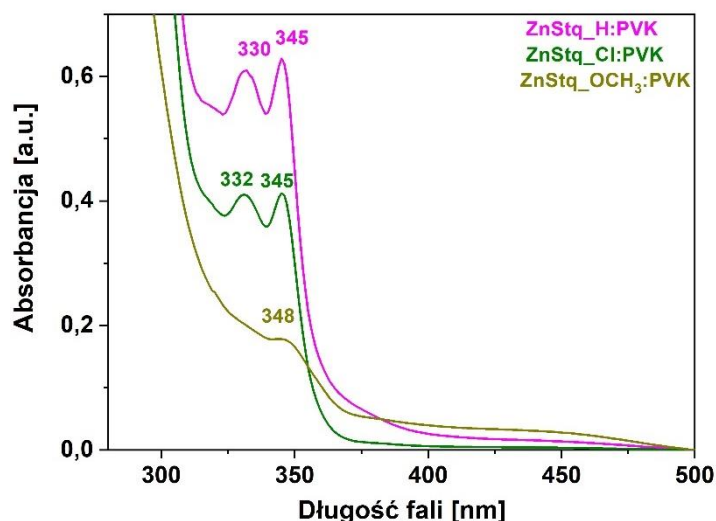


Rys. 6.18. Widma FTIR cienkich warstw ZnStq_H:PVK, ZnStq_Cl:PVK i ZnStq_OCH₃:PVK.

W przypadku badanych próbek drgania w zakresie 1316-1323 cm⁻¹ przypisano grupie chinolanów. Zaobserwowano również drgania C-O przy około 1250 cm⁻¹. Ponadto dla wszystkich ZnStq_R możemy zauważyć pasma przy 1650 i 1596 cm⁻¹ (rozciągające drgania C=C i C=N pierścienia pirydynowego). Dodatkowo dla cienkiej warstwy ZnStq_Cl:PVK pojawia się pasmo przy 1100 cm⁻¹, który odpowiada za drgania C-Cl.

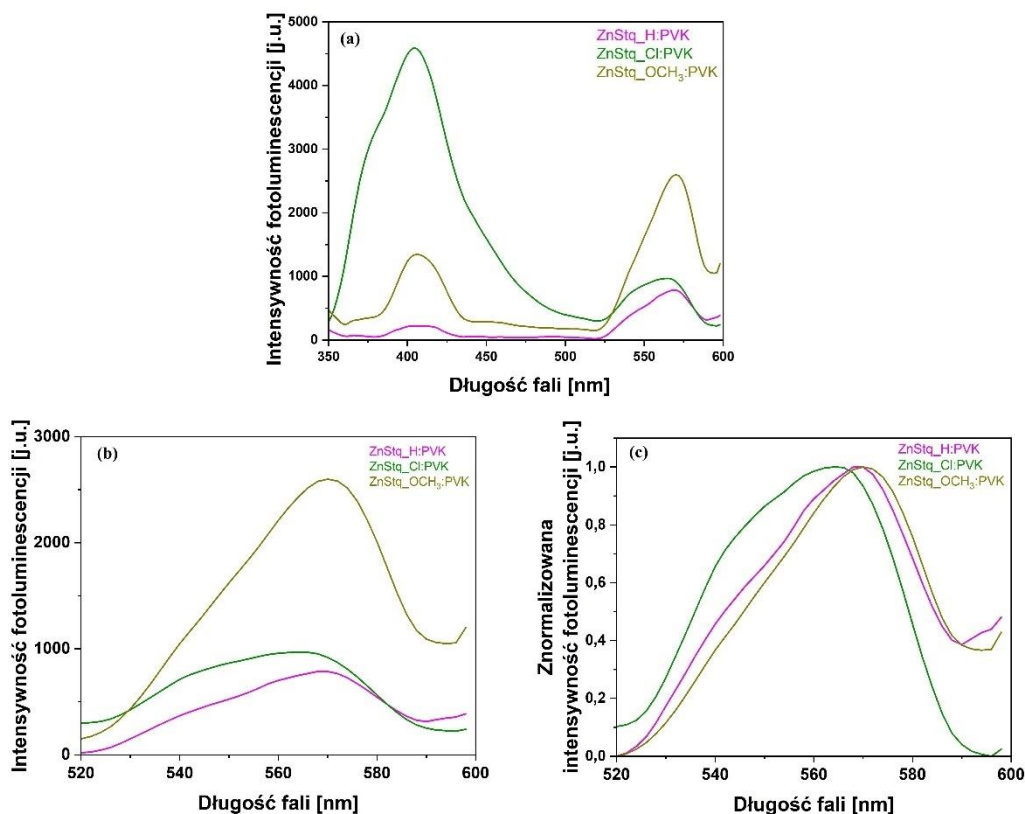
W kolejnym kroku mierzono właściwości optyczne nowo zsyntetyzowanych pochodnych metalochinoliny z cynkiem. Na **Rys. 6.19.** przedstawiono widma absorpcyjne cienkich warstw ZnStq_R:PVK (gdzie R = H, Cl, OCH₃) osadzonych na podłożach szklanych. Dla kompleksu hydroksychinoliny cynku z grupą styrylową uzyskano pasma przy 330 nm i 345-348 nm, które przypisano wiązaniu π-π* 8-hydroksychinoliny [132]. Te same pasma obserwuje się w przypadku cienkiej warstwy Znq₂:PVK (**Rys. 6.11.**). Dla nowo zsyntetyzowanej pochodnej metalochinoliny z cynkiem obserwuje się słabe pasmo przy 380 nm odpowiadające przejściu π-π* styrylochinoliny [144]. Dodatkowo widoczne jest słabe pasmo przy około 440 nm, które odpowiada przejściu d-d [145]. Dla ZnStq_H:PVK i ZnStq_Cl:PVK widoczne są dwa

pasma przy 330 i 345 nm. W przypadku ZnStq_OCH₃:PVK pasmo przy 330 nm zanika, a drugie z pasm przesuwają się do 348 nm. Podobne przesunięcie w widmie absorpcji opisali D. Chomicki et al. [146], którzy badali azo-chinoliny z różnymi podstawnikami. Zaobserwowali przesunięcie maksimum pasma absorpcji o około 10 nm dla azo-chinoliny z podstawnikiem OCH₃ w porównaniu do związku z podstawnikiem H [146].



Rys. 6.19. Widma absorpcji cienkich warstw ZnStq_H:PVK, ZnStq_Cl:PVK i ZnStq_OCH₃:PVK, wykonanych metodą powlekania obrotowego.

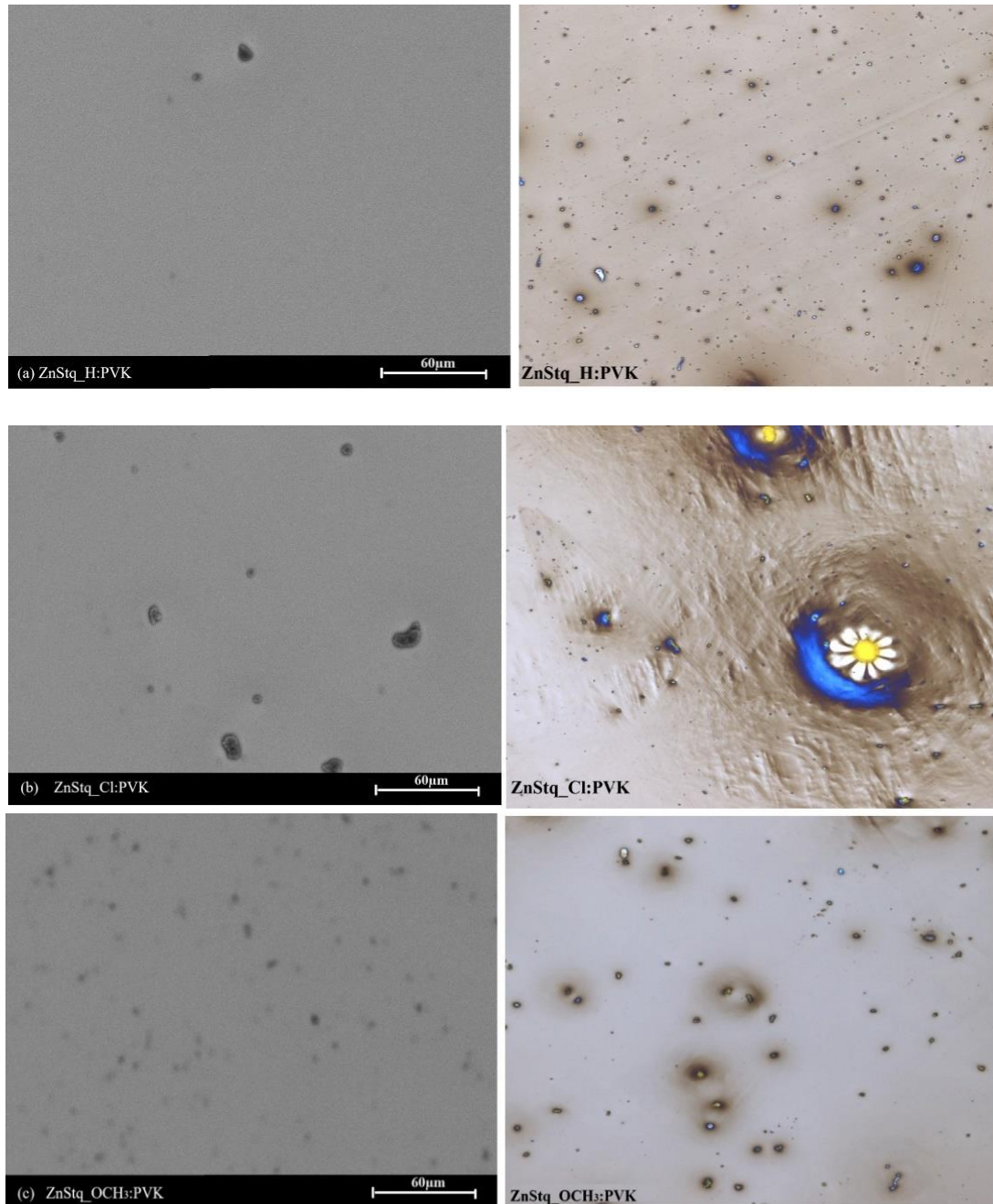
Kluczowym badaniem dla przyszłych zastosowań wytworzonych materiałów w optoelektronice była oczywiście analiza fotoluminescencji. Zarejestrowane widma cienkich warstw ZnStq_R:PVK (R = H, Cl, OCH₃) na podłożach krzemowych, przy długości fali wzbudzenia równej 320 nm, pokazano na **Rys 6.20.(a)-(c)**. Na rysunku **Rys 6.20.(a)** widoczne są dwa pasma. Pierwsze przy 410 nm odpowiada polimerowi PVK, drugie zaś nowej pochodnej ZnStq_R. W przypadku warstwy ZnStq_H:PVK obserwowane jest maksimum przy 569 nm (**Rys 6.20.(b)** i **(c)**). Dla podstawnika elektronoakceptorowego (ZnStq_Cl:PVK) obserwujemy niewielkie przesunięcie piku fotoluminescencyjnego w kierunku fal niebieskich do 565 nm, a dla podstawnika elektronodonorowego (ZnStq_OCH₃:PVK) w kierunku fal czerwonych do 571 nm. Barberis et al. w swojej pracy [146] opisali podobne struktury z fragmentem styrylowym, a maksimum luminescencji uzyskali przy 564 nm.



Rys. 6.20. Fotoluminescencja warstw ZnStq_R:PVK (R=H, Cl, OCH₃) przy wzbudzeniu 320 nm (a) w zakresie od 350-600nm, (b) w zakresie 520-600 nm i (c) pokazujący znormalizowane intensywności fotoluminescencji.

Zgodnie z literaturą, możliwe jest zwiększenie bądź zmniejszenie wartości pasma wzbronionego poprzez dostosowanie poziomów HOMO-LUMO cząsteczki za pomocą podstawienia odpowiednich grup donorowych i akceptorowych. W przypadku badanego kompleksu podstawnik Cl wyciąga elektrony, podczas gdy OCH₃ jest grupą oddającą elektrony. Jeśli weźmie się pod uwagę względną siłę wyciągania elektronów przez różne jednostki akceptorowe, można przypuszczać, że podstawienie atomem chloru wzmacnia separację ładunków w cząsteczce ZnStq_Cl:PVK w porównaniu z wyjściową cząsteczką ZnStq_H:PVK, zwiększając w ten sposób szerokość pasma wzbronionego ZnStq_Cl:PVK w porównaniu do ZnStq_H:PVK, co można zaobserwować na **Rys. 6.20.** (przesunięcie emisji w stronę wyższych energii w przypadku ZnStq_Cl:PVK). Natomiast grupa, która dostarcza elektrony (-OCH₃) zmniejsza separację ładunku, zwiększając wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku i zwięźanie pasma wzbronionego, powodując przesunięcie emisji w stronę niższych energii.

Kolejnym krokiem była analiza topografii powierzchni otrzymanych pokryć. **Rys. 6.21.** przedstawiają cienkie warstwy odpowiednio dla ZnStq_H:PVK, ZnStq_Cl:PVK i ZnStq_OCH₃:PVK. W przypadku próbki z niepodstawionej, uzyskano powierzchnię, gdzie tylko w jednym miejscu widoczne są aglomeraty substancji aktywnej optycznie.



Rys. 6.21. Obraz topografii powierzchni SEM (po lewej): (a) ZnStq_H:PVK, (b) ZnStq_Cl:PVK, (c) ZnStq_OCH₃:PVK przy powiększeniu 1000 razy. Po lewej zdjęcia z mikroskopu konfokalnego przy powiększeniu 20x. Rozmiary przedstawionych obrazów 645×645 µm.

Dla próbki ZnStq_Cl:PVK, powierzchnia nie jest już tak gładka i widoczne są skupiska aglomeratów. Dla ZnStq_OCH₃:PVK widoczne jest równomierne rozproszenie materiału na powierzchni próbki i pod względem topografii powierzchni wydaje się ona najlepsza pod względem zastosowań w diodach. Dodatkowo w porównaniu do warstw dla Znq₂:PVK dla próbek ZnStq_H:PVK i ZnStq_OCH₃:PVK nie obserwuje się tak dużych aglomeratów, jak było to widoczne na **Rys. 6.12**.

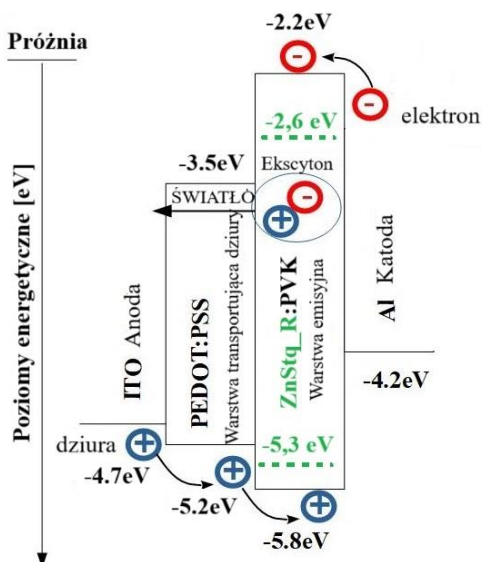
Kwestia rozpuszczalności układów złożonych nie jest możliwa do oszacowania teoretycznego. Prace eksperymentalne są natomiast w stanie zaklasyfikować analizowaną substancję jako zdolną do tworzenia jednorodnego dyspersyjnie układu. Poniższe wyniki doskonale pokazują, iż zmiana podstawnika istotnie wpływa na rozpuszczalność substancji i jej powinowactwo do tworzenia aglomeratów. ZnStq_Cl w porównaniu do ZnStq_H wykazywało gorszą rozpuszczalność, stąd na powierzchni można zauważyć duże krystalizacje.

Podsumowując, wytworzono cienkie warstwy ZnStq_R:PVK, a następnie scharakteryzowano ich właściwości optyczne i morfologiczne. Obrazy z mikroskopii SEM i mikroskopii konfokalnej pokazują, że dla nowych pochodnych zostały otrzymane stosunkowo jednorodne i ciągłe warstwy, w porównaniu do warstw Znq₂:PVK. Fotoluminescencja cienkich warstw ZnStq_H:PVK wykazała maksimum przy 569 nm, podczas gdy dla podstawnika elektronoakceptorowego (ZnStq_Cl) obserwuje się przesunięcie w stronę krótszych długości fal (do 565 nm). Natomiast podstawnik donorowy (ZnStq_OCH₃) spowodował przesunięcie maksimum pasma emisji do 571 nm. W porównaniu do warstw Znq₂:PVK, które wykazywały maksima luminescencji przy 505 nm (warstwy niewygrzane) oraz 538-550 nm (w przypadku tetrameru (Znq₂)₄), nowe pochodne powodują przesunięcie maksimum fotoluminescencji w kierunku wyższych długości fal. Pochodne bis(8-hydroksychinolini) cynku przyciągają znaczną uwagę ze względu na ich dość łatwą syntezę i możliwość wykorzystania ich w diodach OLED. Dlatego też zdecydowano się na zbudowanie diod OLED opartych na nowych, przedstawionych w niniejszej rozprawie, pochodnych ZnStq_R.

6.3.1. Diody OLED na bazie ZnStq_R:PVK (gdzie R= H, Cl, OCH₃)

Wykonane zostały struktury OLED na bazie nowo zsyntetyzowanych bis(8-hydroksychinolin) cynku z grupą styrylową w matrycy PVK o następującej architekturze: ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_R:PVK/Al (gdzie R = H, Cl, OCH₃) (**Rys. 5.2.(c)-(e)** i **Rys. 6.22.**). Na diagramie na **Rys. 6.22.** podane są energie HOMO-LUMO dla materiałów składowych (PEDOT:PSS, ZnStq i PVK) oraz prace wyjścia dla ITO i katody Al [126, 127, 137].

W omawianej w tym rozdziale strukturze OLED przezroczysta warstwa ITO pełniła rolę anody. Ponadto tlenek indowo-cynowy jest dobrym przewodnikiem o wysokiej funkcji pracy, co ułatwia wstrzykiwanie dziur do warstwy PEDOT:PSS. Gdy napięcie jest przyłożone do elektrod OLED, dziury są wstrzykiwane i transportowane z ITO do ZnStq_R:PVK, tj. warstwy emisyjnej, poprzez PEDOT:PSS, podczas gdy elektrony są wstrzykiwane i transportowane z katody Al do warstwy emisyjnej. PEDOT:PSS jest używany jako warstwa transportująca dziury i ułatwia wstrzykiwanie dziur z ITO do ZnStq_R:PVK. W ten sposób nośniki elektronów i dziur są transportowane do warstwy emisyjnej, gdzie następuje rekombinacja par elektron-dziura. Należy zauważyć, że PVK odpowiada za transport dziur w tej warstwie. Ekscytony wytworzone w warstwie emisyjnej wracają do stanu podstawowego i emitują światło.



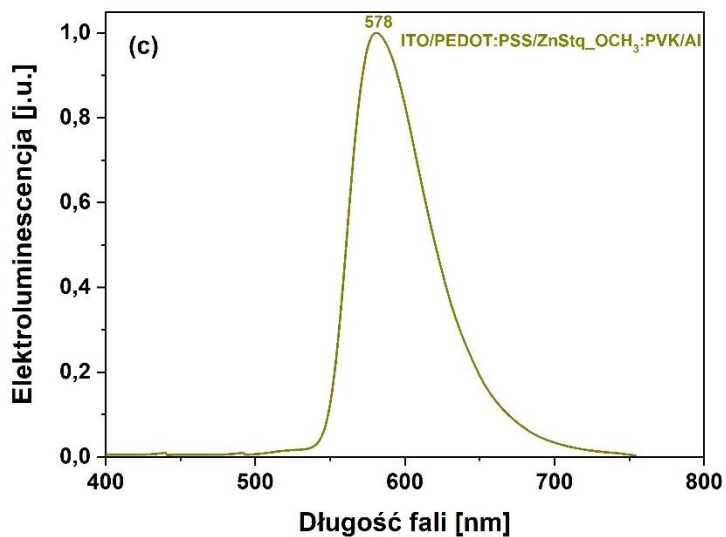
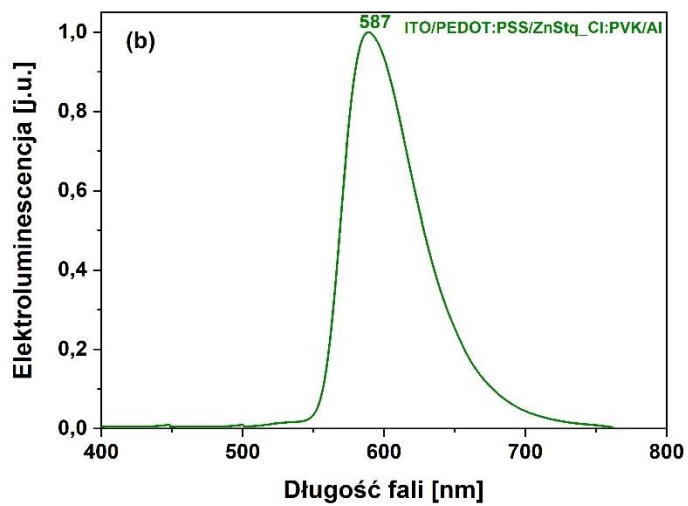
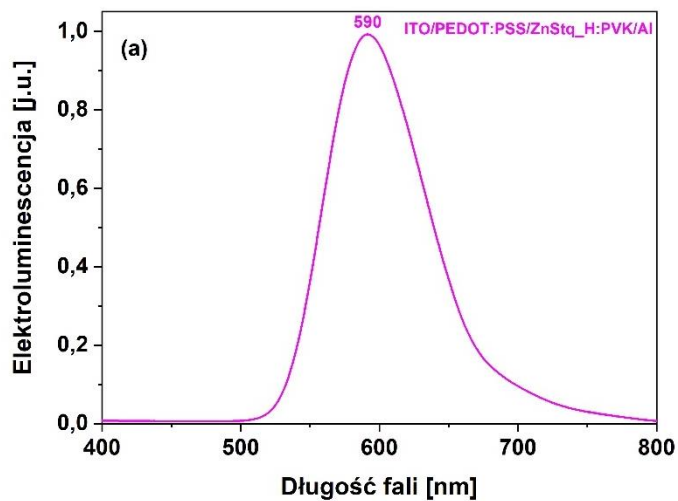
Rys. 6.22. Poziomy energetyczne struktury OLED: ITO/PEDOT:PSS/ZnStq:PVK/Al.

Widma elektroluminescencji (EL) przygotowanych organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) pokazano na **Rys. 6.23**. Można zauważyć, że diody wykazywały żółtą emisję z maksimum przy 590, 587 i 578 nm, odpowiednio dla ZnStq_H:PVK, ZnStq_Cl:PVK i ZnStq_OCH₃:PVK (**Tabela 2**). Dodatkowo można stwierdzić, że obecność atomu chloru jako podstawnika będącego akceptorem elektronów w strukturze ZnStq powoduje nieznaczne przesunięcie maksimum EL w stronę krótszych fal, a obecność grupy będącej donorem elektronów OCH₃ powoduje przesunięcie maksimum elektroluminescencji w kierunku większych długości fal.

Ponadto wykonane struktury z warstwami ZnStq i podstawnikami oddającymi lub pobierającymi elektrony mają węższe pasma emisji elektroluminescencji (59 nm) (**Tabela 2**), a najszersze uzyskano dla próbki ZnStq_H (82 nm). Im węższa jest szerokość w połowie maksimum FWHM, tym lepiej zdefiniowany jest kolor organicznej diody elektroluminescencyjnej. Można założyć, że takie przesunięcie w stronę wyższych energii i zawężenie pasm EL mogło być spowodowane np. zmniejszeniem grubości badanej warstwy [148]. Jednakże zasadniczo podstawniki w ZnStq miały niewielki wpływ na cechy widmowe elektroluminescencji wytworzonych struktur. Wyniki te wskazują, że włączenie podstawnika odciągającego lub oddającego elektrony do ZnStq ma jedynie subtelny efekt dostrajania pasma wzbronionego energii, tak że EL tych materiałów nadal mieści się w tym samym zakresie dla niepodstawionego ZnStq_H [149].

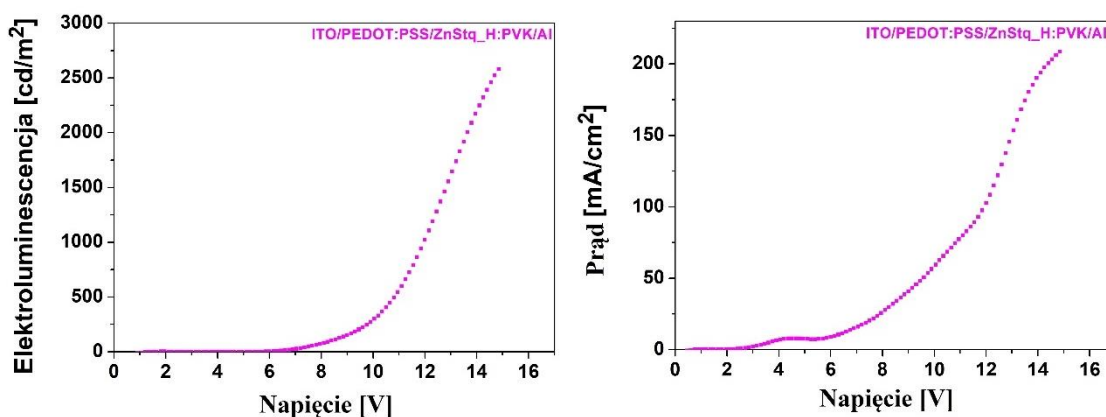
Tabela 2. Wybrane parametry OLED-ów ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_R:PVK/Al, gdzie λ_{ELmax} – położenie maksimum pasma emisji elektroluminescencji, B_{max} – maksymalna jasność, Max CE - maksymalna wydajność prądowa, U_T – napięcie progowe, d – grubość warstwy emisyjnej ZnStq_R:PVK w urządzeniu OLED, FWHM – szerokość połówkowa pasma emisji

Warstwa aktywna	$\lambda_{EL\ max}$ [nm]	B_{max} [cd/m ²]	Max CE [cd/A]	U_T [V]	d [nm]	FWHM [nm]
ZnStq_H:PVK	590	2595	1,21	6,35	106	82
ZnStq_Cl:PVK	587	1793	0,85	7,80	98	59
ZnStq_OCH ₃ :PVK	578	2244	1,24	7,35	101	59

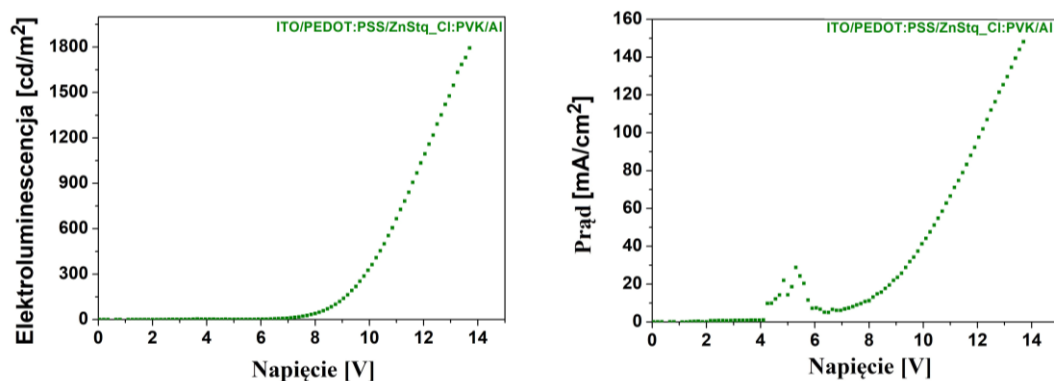


Rys. 6.23. Widma elektroluminescencji struktur OLED: (a) ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_H:PVK/Al, (b) ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_Cl:PVK/Al i (c) ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_OCH₃:PVK/Al.

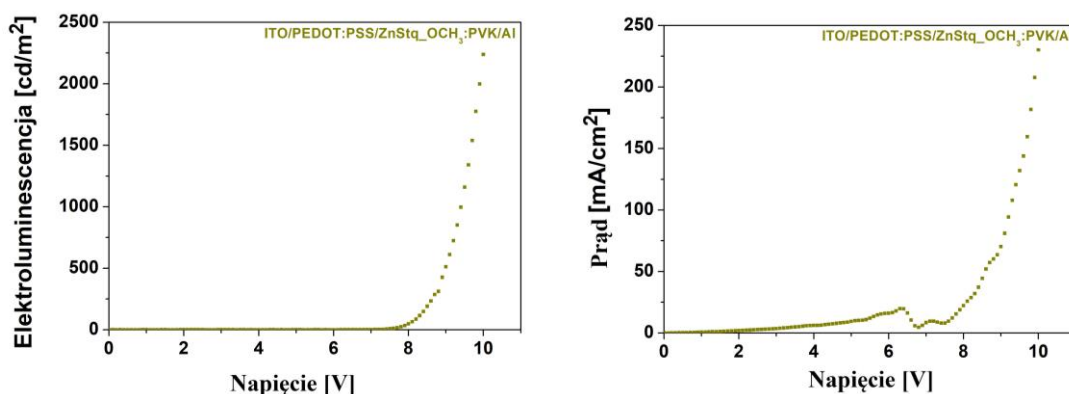
Wykresy elektroluminescencji w zależności od napięcia oraz gęstości prądu w zależności od napięcia dla poszczególnych diod przedstawiono na **Rys. 6.24.-6.26**. Krzywe gęstość prądu- napięcie pokazują zależność między prądem i napięciem od punktu bez obciążenia do maksymalnego napięcia w diodach OLED. Definiują one zatem sprawność diod. Krzywe elektroluminescencja-napięcie obrazują zależność pomiędzy natężeniem elektroluminescencji i napięciem od punktu bez luminancji do punktu o maksymalnej jasności dla danego napięcia w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Wartości napięcia progowego (U_T), przy którym urządzenie zaczyna się włączać [150], dla badanych diod ZnStq_H, ZnStq_Cl i ZnStq_OCH₃ otrzymano odpowiednio na poziomie 6,35, 7,80 i 7,35 V (**Tabela 2**). Lim et al. [140] dla swojej diody ITO/TPD:PMDA-ODA PI/Znq₂/Al uzyskali wartość U_T około 7 V i jest to wartość zbliżona do wartości uzyskanych przez nas dla OLED-ów na bazie ZnStq_R prezentowanych w tej rozprawie.



Rys. 6.24. Charakterystyka elektroluminescencji w zależności od napięcia badanych OLED-ów i krzywa gęstości prądu w zależności od napięcia dla przygotowanej struktury ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_H:PVK/Al.



Rys. 6.25. Charakterystyka elektroluminescencji w zależności od napięcia badanych OLED-ów i krzywa gęstości prądu w zależności od napięcia dla przygotowanej struktury ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_Cl:PVK/Al.



Rys. 6.26. Charakterystyka elektroluminescencji w zależności od napięcia badanych OLED-ów i krzywa gęstości prądu w zależności od napięcia dla przygotowanej struktury ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_OCH₃:PVK/Al.

W **Tabeli 2** przedstawiono także wartości maksymalnej jasności (B_{max}) badanych diod. Widzimy, że najwyższa wartość wyniosła 2595 cd/m^2 dla ZnStq_H, a podobną wartość, 2244 cd/m^2 , uzyskano dla ZnStq z podstawnikiem elektronodonorowym. W przypadku podstawnika odciągającego elektrony maksymalna jasność wyniosła zaledwie 1793 cd/m^2 . Dodatkowo wyznaczone zostały wartości maksymalnej wydajności prądowej Max CE. Najwyższej wartości uzyskano dla podstawnika neutralnego (ZnStq_H) oraz porównywalną wartość dla podstawnika elektronodonorowego (ZnStq_OCH₃). Natomiast dla ZnStq_Cl wartość Max CE wynosi około 70% pozostałych wartości uzyskanych w badaniach. Uzyskane wartości są porównywalne albo wyższe do wartości otrzymanych przez inne grupy badawcze zajmujące się podobnymi związkami.

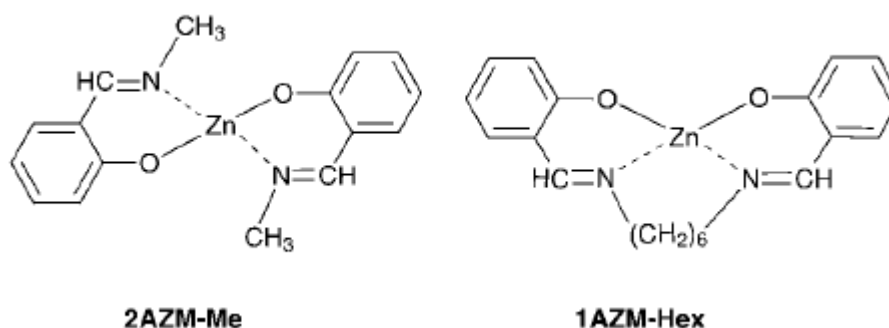
Rawat et al. [151] opisali strukturę OLED ITO/PEDOT:PSS/NPB/Znq₂/BCP/LiF/Al, w której warstwa emisyjna została osadzona w wysokiej próżni ($\sim 1\div 5 \times 10^{-6}$ mbar) [151]. Uzyskana przez autorów dioda charakteryzowała się maksymalną elektroluminescencją dla długości fali 540 nm przy maksymalnej wydajności prądowej 0,64 cd/A i maksymalnej jasności 791 cd/m². Wartość B_{max} dla warstwy aktywnej z czystym Znq₂ jest o około 30-40 % niższa od wartości uzyskanych w tej pracy. Należy ponadto nadmienić, że zastosowano też prostszą i tańszą metodę wytwarzania warstwy emisyjnej, tj. metodę powlekania obrotowego, w porównaniu do przedstawionych w referencji [151] metod osadzania próżniowego.

Obecnie pochodne bis(8-hydroksychinoliny) cynku cieszą się coraz większą popularnością wśród naukowców, którzy wykorzystują je do produkcji organicznych diod elektroluminescencyjnych. Jednakże wciąż niektóre parametry tych układów, takie jak na przykład wartość maksymalnej jasności wymagają dopracowania. W **Tabeli 3** przedstawiono kilka przykładów diod OLED z materiałów będących pochodnymi bis(8-hydroksychinoliny) cynku wraz z uzyskanymi dla poszczególnych urządzeń jasnościami.

Tabela 3. Wybrane pochodne chinoliny cynku i struktury OLED oparte na tych pochodnych wraz z wybranymi parametrami OLEDu, gdzie B_{max} – maksymalna jasność, λ_{ELmax} – położenie maksimum pasma emisji elektroluminescencji.

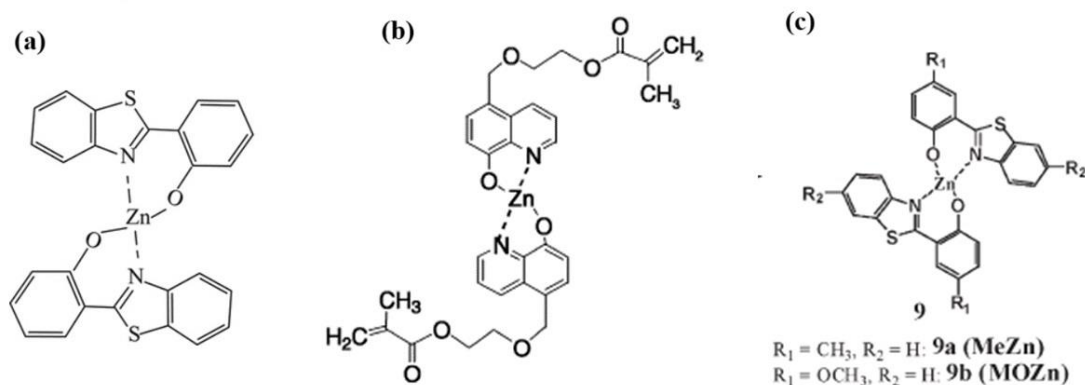
Kompleks	Struktura OLED	B_{max} [cd/m ²]	λ_{ELmax} [nm]	Ref.
2AZM-Me	ITO/TPD/2AZM-Me/Al	420	461	[139]
1AZM-Hex	ITO/TPD/1AZM-Hex/Al	1460	460	[139]
Zn(BTZ)₂	ITO/TPD/Zn(BTZ) ₂ /Al	2445	447-605	[152]
Zn(Et)₂	ITO/PEDOT:PSS/Zn(Et) ₂ /LiF/Al	13	590	[71]
MeZn	ITO/MeZn/Al	489	495	[153]
MOZn	ITO/MOZn/Al	402	524	[153]

T. Sano et al. [139] opisali dwa kompleksy chinolinowe z cynkiem (**Rys.6.27.**), bis(*N*-metylosalicylidenoamino) cynk (II) (2AZM-Me) i (*N*, *N'*-disalicylidenoheksano-1,6-diaminato) cynk (II) (1AZM-Hex), które charakteryzowały się niebieską emisją. Na bazie tych materiałów zostały przygotowane diody OLED o strukturze: ITO/TPD/kompleks cynku/Al. Maksima elektroluminescencji dla obu związków były w zakresie światła niebieskiego (około 460 nm), natomiast ich maksymalna jasność wynosiła 420 cd/m² dla 2AZM-Me oraz 1460 cd/m² dla związku 1AZM-Hex.



Rys. 6.27. Schemat bis(*N*-metylosalicylidenoamino) cynku (II) (2AZM-Me) i (*N*, *N'*-disalicylidenoheksano-1,6-diaminato) cynku(II) (1AZM-Hex). Zaczepnięto z [139].

S. Singh et al. [152] zsyntetyzowali z kolei bis(2-(2-hydroksyfenylo)benzotiazolato) cynk (Zn(BTZ)₂- **Rys.6.28.(a)**) charakteryzujący się zielono-białą emisją. Na bazie tego związku przygotowali diodę OLED o strukturze ITO/TPD/kompleks cynku/Al. Elektroluminescencja dla tego materiału miała szerokie pasmo w zakresie 447-605 nm i charakteryzowała się maksymalną jasnością w 2445 cd/m². N. Du et al. [71] zsyntetyzowali kompleksy cynkowe z 2-metakryloetyloooksymetylową grupą na piątej pozycji pierścieni chinolinowych (Zn(Et)₂, **Rys.6.28.(b)**), a następnie przygotowali diodę o strukturze: ITO/PEDOT/kompleks/LiF/Al. Elektroluminescencja dla tego materiału miała maksimum w 590 nm i charakteryzowała się dosyć niską maksymalną jasnością 13 cd/m².



Rys. 6.28. Schemat kompleksu bis(2-(2-hydroksyfenylo) benzotiazolato) cynku ($\text{Zn}(\text{BTZ})_2$) (a) -zaczepnięto z [154]. Schemat kompleksu chinoliny cynku z 2-metakryloetylooksymetylową grupą (b) -zaczepnięto z [71]. Schemat pochodnej chinoliny cynku na bazie 2-hydroksyfenylobenzotiazolu(c) -zaczepnięto z [153].

Innym przykładem jest praca S. Roh et al. [153], gdzie zsyntetyzowano pochodne chinoliny cynku na bazie 2-hydroksyfenylobenzotiazolu (MeZn i MOZn, **Rys.6.28.(c)**). Następnie przygotowano struktury OLED: ITO/kompleks/Al. Uzyskane zostały maksima elektroluminescencji w 495 nm dla MeZn i 524 nm dla kompleksu MOZn. Opisane powyżej struktury z wykorzystaniem pochodnych metalochinoliny cynku w większości wykazują dużo słabsze wartości maksymalnej jasności niż w przypadku diod opisanych w niniejszej rozprawie. Wyjątek stanowi kompleks $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$, dla którego uzyskano wartości zbliżone do tych opisanych w niniejszej pracy.

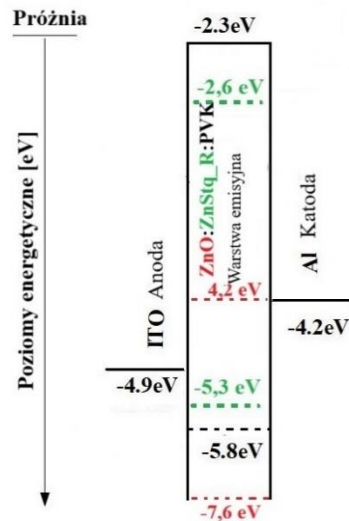
Podsumowując, wytworzone zostały organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) na bazie nowo zsyntetyzowanych bis(8-hydroksychinolin) cynku z fragmentem styrylu (ZnStq_R , gdzie $R = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$) w matrycy PVK. Otrzymane OLED-y wykazywały silne żółte emisje elektroluminescencyjne przy 590, 587 i 578 nm dla odpowiednio $\text{ZnStq}_H:\text{PVK}$, $\text{ZnStq}_Cl:\text{PVK}$ i $\text{ZnStq}_O\text{CH}_3:\text{PVK}$. Otrzymane struktury wykazały najwyższe maksymalne wartości jasności: około 2595 cd/m^2 przy wydajności prądowej $1,21 \text{ cd/A}$ dla ZnStq_H , 1793 cd/m^2 przy wydajności prądowej $0,85 \text{ cd/A}$ dla ZnStq_Cl i 2244 cd/m^2 przy wydajności prądowej $1,24 \text{ cd/A}$ dla $\text{ZnStq}_O\text{CH}_3$. W rezultacie dioda z warstwą $\text{ZnStq}_O\text{CH}_3:\text{PVK}$ jako warstwą aktywną wykazała wąskie widmo EL z FWHM wynoszącym 59 nm, maksymalną jasnością 2244 cd/m^2 i maksymalną wydajnością prądową $1,24 \text{ cd/A}$, przy napięciu włączenia 6,94 V i napięciu progowym 7,35 V; jest to zatem obiecujące urządzenie do zastosowań komercyjnych w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Przyszłościowo metalochinoliny

cynku mogą poprawić wydajność energetyczną OLED, co jest kluczowe dla rozwoju bardziej ekologicznych i oszczędnych technologii wyświetlaczy. Wymaga to jednak dalszych badań, m. in. w kierunku zbadania żywotności tego typu urządzeń oraz optymalizacji jej budowy (np. proporcji PVK do ZnStq_R).

7. Hybrydowe cienkie warstwy ZnO:ZnStq_R:PVK

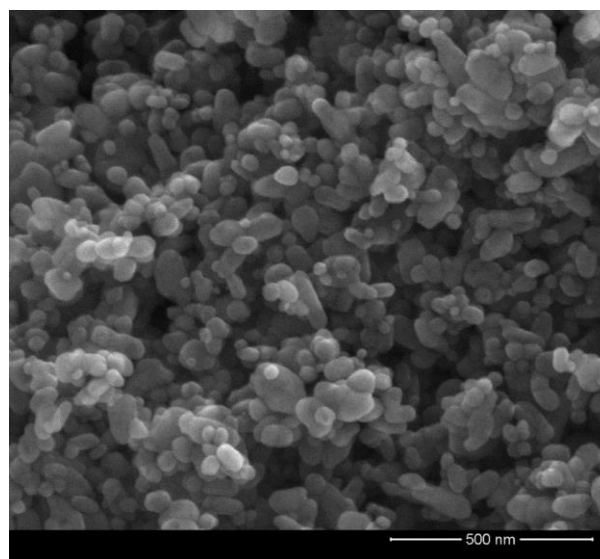
Cienkie warstwy zawierające w swoim składzie tlenek cynku z kompleksami metaloorganicznymi z ligandami chinolinowymi w matrycy polimerowej mogą mieć potencjalnie interesujące właściwości optyczne i fizyko-chemiczne, które pozwolą w przyszłości na budowę struktury OLED opartej na takiej architekturze tj. ITO/ZnO:ZnStq_R:PVK/Al (**Rys.7.1.**). Na diagramie podane są energie HOMO LUMO dla materiałów składowych (ZnStq_R, ZnO i PVK) oraz prace wyjścia dla ITO i katody Al [126, 127, 137]. Założyć można, że przygotowane struktury hybrydowe powinny wykazywać synergię właściwości optycznych i fotofizycznych poszczególnych składowych. Badania nad tymi strukturami powinny dostarczyć informacji na temat właściwości fizykochemicznych otrzymanych zaawansowanych materiałów hybrydowych. Diody OLED o podobnej strukturze, czyli ITO/ZnO/metalochinolina są już badane przez naukowców. M. Sarjidan et al. [155] w swojej pracy opisali strukturę ITO/ZnO/Alq₃/Al. Na szkło ITO nakładali oni warstwę ZnO metodą sol-gel powlekania obrotowego, którą następnie wygrzewali w temperaturach od 400-600 °C i na tak przygotowane struktury nakładano warstwę Alq₃ oraz elektrodę Al. M. Sarjidan et al. porównywali diodę ITO/ZnO/Alq₃/Al do struktury ITO/PEDOT:PSS/Alq₃/Al. Warstwa wygrzewana w temperaturze 400 °C wykazywała najniższą rezystywność $5,56 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, a napięcie włączania OLED wynosi 2,5 V, gdy ZnO było używane jako elektroda bazowa [155].

W diodach OLED odchodzi się stopniowo od stosowania PEDOT:PSS, ze względu na jego higroskopijność mogącą pogarszać ich działanie [156]. Dlatego też konieczne jest znalezienie odpowiedniego materiału, który może go zastąpić. M. Sarjidan et al. [155] warstwę PEDOT:PSS zastąpili tlenkiem cynku (ZnO). W niniejszej pracy zaproponowano natomiast modyfikację polegającą na wytworzeniu warstwy hybrydowej zawierającej materiał nieorganiczny (ZnO) i organiczny (ZnStq_R). Tlenek cynku w diodach OLED pełnił by zatem rolę warstwy wstrzykującej dziury.



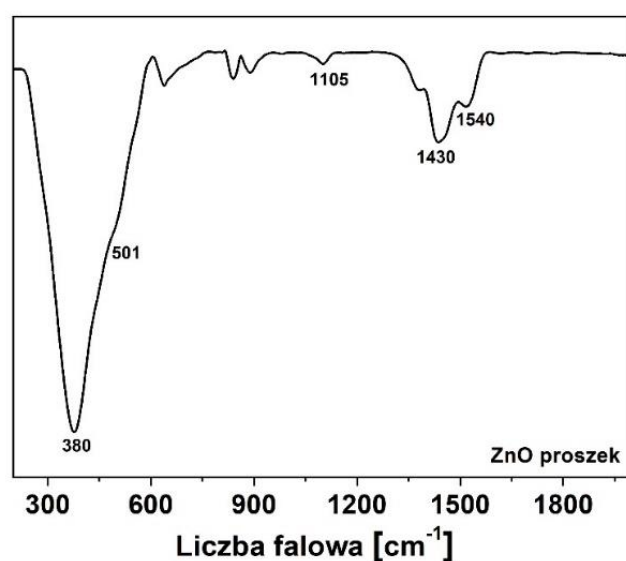
Rys.7.1. Struktura energetyczna struktury OLED: ITO/ZnO:ZnStq_R:PVK/Al.

W tym podrozdziale omówione zostaną prace nad otrzymaniem hybrydowych warstw organiczno-nieorganicznych na bazie ZnO:ZnStq_R w matrycy polimerowej PVK. ZnO zostało otrzymane metodą strąceniową (synteza została opisana w rozdziale 5.1). Przed użyciem tlenku cynku jako składnika mieszaniny warstwowotwórczej, przeprowadzono dla niego badania spektroskopowe i mikroskopowe. **Rys. 7.2.** przedstawia obraz morfologii otrzymanego proszku, przy powiększeniu 200 000 razy. Obraz SEM pokazuje, że wielkość nanocząstek ZnO wynosi około 50-80 nm.



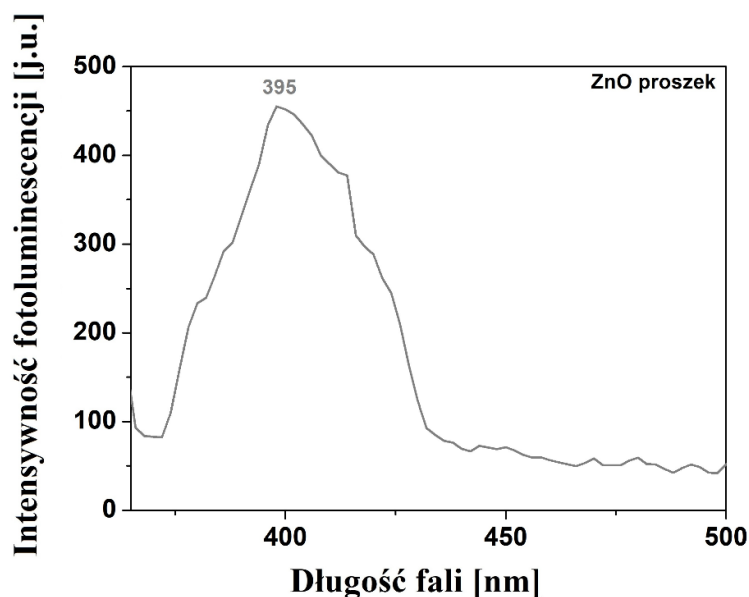
Rys. 7.2. Obraz SEM otrzymanego proszku ZnO przy powiększeniu 200 000 razy.

Rys. 7.3. przedstawia wyniki pomiaru FTIR dla wytworzonego proszku ZnO. Na widmie widoczne są charakterystyczne piki dla tlenku cynku: 380 i 501 cm^{-1} odpowiadające drganiom wiązania Zn-O, 1105 cm^{-1} wskazuje na obecność odpowiadające drganiom ugrupowania C-OH oraz 1430 cm^{-1} i 1540 cm^{-1} odpowiadające odpowiednio drganiom symetrycznym i asymetrycznym C=O [157, 158]. Obecność pasm nie pochodzących od tlenku cynku w FTIR pośrednio dostarczą informacji o charakterze powierzchni nanocząstek ZnO.



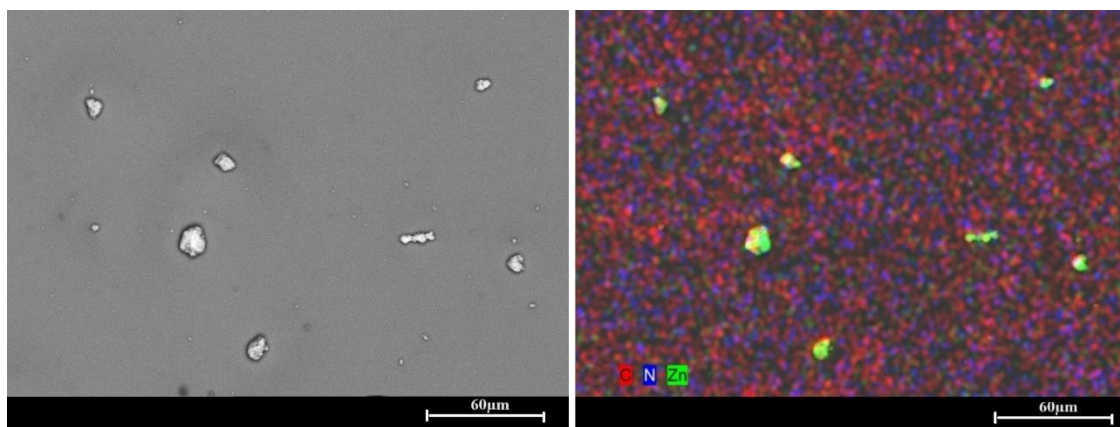
Rys.7.3. Widmo FTIR proszku ZnO.

Fotoluminescencja proszku rozproszonego w dichloroetanie, przy wzbudzeniu 325 nm, została przedstawiona na **Rys 7.4**. Widoczny jest jeden pik emisji w zakresie od 350 nm do około 450 nm, z maksimum przy ok. 395 nm. Pik ten pochodzi z emisji swobodnego ekscytonu, wynikającego z rekombinacji swobodnych ekscytonów w procesie zderzenia ekscyton-ekscyton.

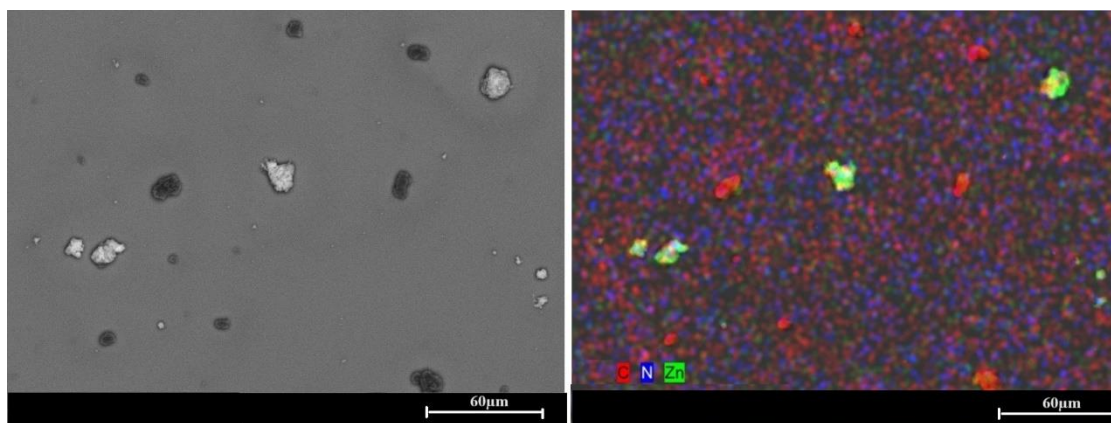


Rys. 7.4. Widmo fotoluminescencji proszku ZnO rozproszonego w dichloroetanie.

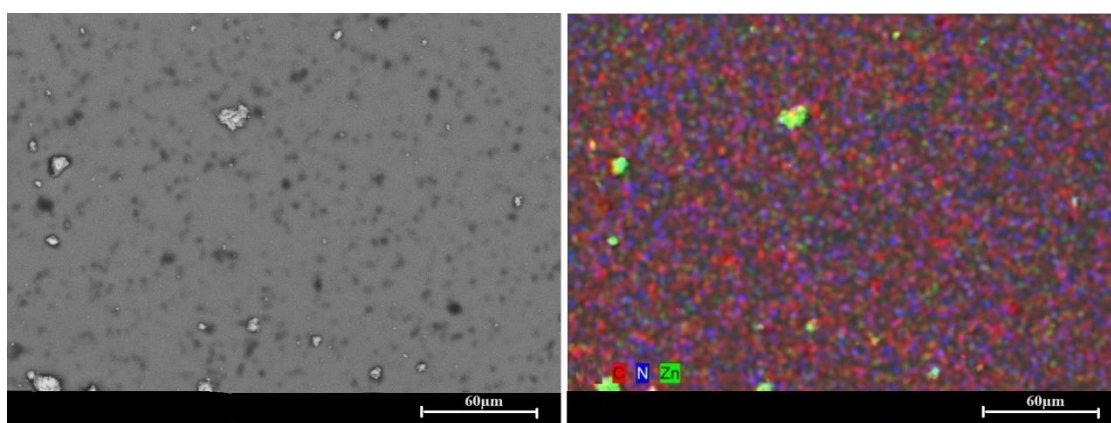
Scharakteryzowane nanocząstki tlenku cynku zostały użyte jako dodatek do mieszaniny z PVK i ZnStq_R, z której utworzono cienkie warstwy hybrydowe. Analizę SEM/EDX dla omawianych pokryć zaprezentowano na **Rys. 7.5.** - **7.7.** Należy wspomnieć, że analiza EDX doskonale uzupełnia badania SEM. Na podstawie zarejestrowanych map rozkładu pierwiastkowego możemy zobaczyć, jak poszczególne cząstki/kryształy zawierające w swoim składzie między innymi atomy cynku są rozmieszczone na powierzchni próbki. Zaznaczyć należy, iż mikroanaliza rentgenowska, ze względu na swoje ograniczenia nie pozwala odróżnić pojedynczych nanocząstek potencjalnie obecnych w warstwach. Obrazy SEM i EDX pokazują, że dla próbek ZnO:ZnStq_H:PVK i ZnO:ZnStq_Cl:PVK, tlenek cynku tworzy aglomeraty o wielkościach od 3 do nawet 15 μm zlokalizowanych na powierzchni warstwy. Dodatkowo dla ZnO:ZnStq_Cl:PVK widoczne są aglomeraty organiczne bez atomów cynku, co można zauważyć na obrazie SEM w postaci skupisk ciemnych lub czerwonych (na zdjęciu EDX). W przypadku próbki ZnO:ZnStq_OCH₃:PVK, ZnO nie tworzy tak dużych skupisk cząstek jak w dwóch poprzednich próbkach i jest bardziej równomiernie rozłożony na powierzchni próbki. Jednakże nadal na obrazach widoczne są niewielkie aglomeraty organiczne. Wskazuje to więc, iż to układ ZnStq_OCH₃ wydaje się zatem najbardziej dogodnym układem do wykorzystania w mokrych technikach osadzania.



Rys. 7.5. Obraz SEM (po lewej) i EDX (po prawej) topografii powierzchni ZnO:ZnStq_H:PVK przy powiększeniu 1000 razy.

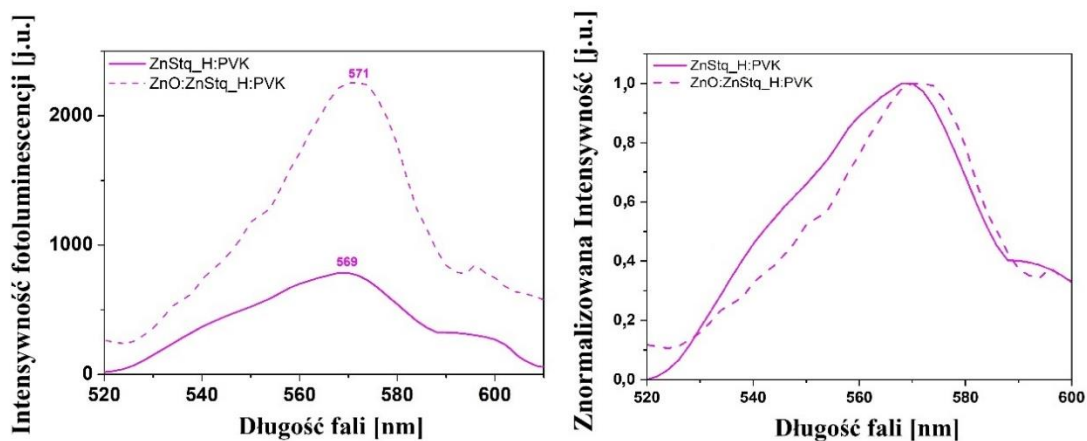


Rys. 7.6. Obraz SEM (po lewej) i EDX (po prawej) topografii powierzchni ZnO:ZnStq_Cl:PVK przy powiększeniu 1000 razy.

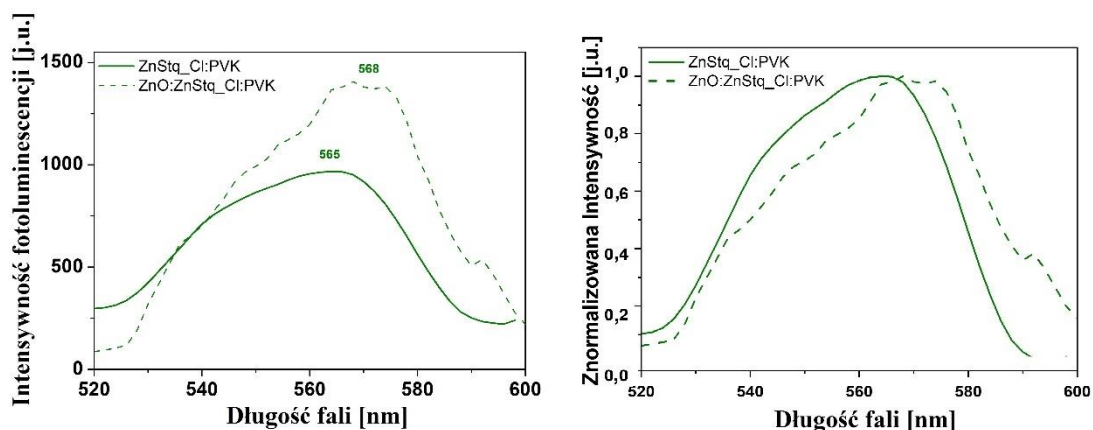


Rys. 7.7. Obraz SEM topografii powierzchni ZnO:ZnStq_OCH₃:PVK przy powiększeniu 1000 razy.

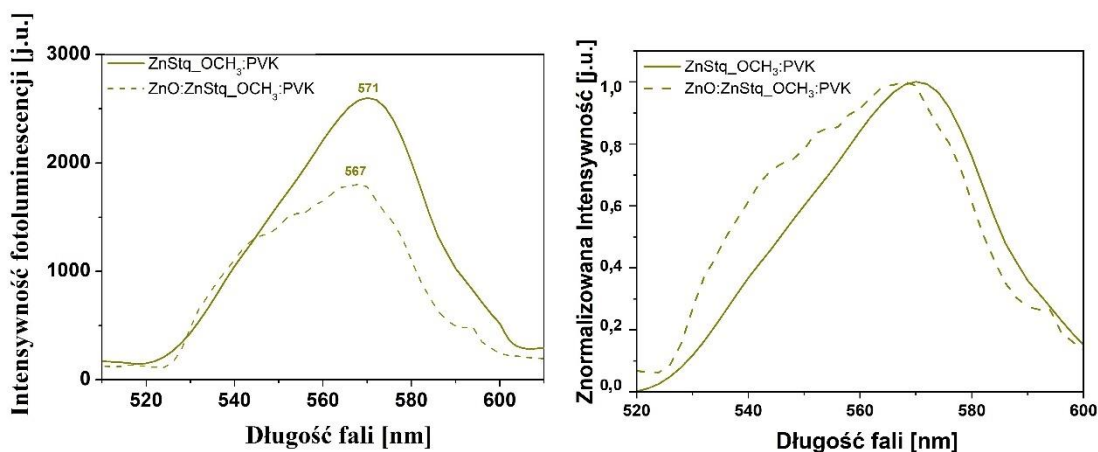
W drugim kroku zmierzono fotoluminescencję otrzymanych hybrydowych struktur z tlenkiem cynku i ZnStq_R. Widma te mierzone przy wzbudzeniu 325 nm. Otrzymane wyniki (tj. ZnO:ZnStq_R:PVK, linia przerywana) zostały zestawione z wynikami dla układów dwuskładnikowych (tj. ZnStq_R:PVK, linia ciągła) i przedstawione na **Rys. 7.8.** - **7.10.** Widma fotoluminescencji badanych warstw wykazują maksima przy 571 nm, 568 nm i 567 nm dla odpowiednio ZnO:ZnStq_H:PVK, ZnO:ZnStq_Cl:PVK i ZnO:ZnStq_OCH₃:PVK w przypadku cienkich warstw próbek trójskładnikowych. Podobne wartości maksimum PL miały zbadane warstwy dwuskładnikowe (ZnStq_R:PVK). Dla ZnStq_H, maksimum fotoluminescencji przypada przy 569 nm. Dla podstawnika odciągającego elektrony (ZnStq_Cl), zaobserwowano przesunięcie piku PL w stronę wyższych energii do 565 nm, natomiast dla podstawnika dostarczającego elektrony (ZnStq_OCH₃) w stronę czerwieni (do 571 nm). Dodatkowo dla podstawników Cl i OCH₃ widmo fotoluminescencji jest poszerzone w stosunku do widma dla warstwy z podstawnikiem H. Badania fotoluminescencji struktur hybrydowych pokazują, że ZnO nie wpływa negatywnie na intensywność luminescencji, a także nie powoduje znaczącego przesunięcia w stronę krótszych lub dłuższych długości fal.



Rys. 7.8. Fotoluminescencja cienkich warstw ZnO:ZnStq_H:PVK i ZnStq_H:PVK, przy długości fali wzbudzenia 325 nm.



Rys. 7.9. Fotoluminescencja cienkich warstw ZnO:ZnStq_Cl:PVK i ZnStq_Cl:PVK, przy długości fali wzbudzenia 325 nm.



Rys. 7.10. Fotoluminescencja cienkich warstw ZnO:ZnStq_OCH₃:PVK i ZnStq_OCH₃:PVK, przy długości fali wzbudzenia 325 nm.

Powyżej przedstawione zostały badania właściwości optycznych i strukturalnych hybrydowych warstw ZnO:ZnStq_R w matrycy polimerowej PVK. Badania fotoluminescencji hybrydowych struktur nie wykazały znacznego pogorszenia intensywności ich świecenia. Nie spowodowały też znacznego przesunięcia maksimum fotoluminescencji w stronę krótszych lub dłuższych długości fal. Jest to zaleta, ponieważ syntezując dany związek zakłada się, że będzie on emitował światło w danej długości fali. Otrzymane wyniki sugerują potencjał wykorzystania hybrydowych warstw jako materiałów o nowatorskich właściwościach. Wymagają one jednak dalszych badań w celu pełnego zrozumienia mechanizmów działania oraz optymalizacji ich zastosowań

w technologiach optoelektronicznych. W szczególności zwrócić uwagę należy na dopracowanie składu (stężeń, rozpuszczalnika, ewentualnych dodatków poprawiających dyspersję), które pozwolą na lepszą dyspersję poszczególnych składników, poprawiających jednorodność morfologiczną pokryć. Na uwadze mieć również należy modyfikację powierzchni cząstek tlenku cynku, która miałaby skutkować brakiem tworzenia się aglomeratów w danej mieszaninie stosowanej do osadzania oraz zmniejszeniem rozmiarów cząstek. W przyszłości istnieje koncepcja wytworzenia struktur OLED na bazie hybrydowych struktur ZnO:ZnStq_R:PVK, w której ZnO zastąpi PEDOT:PSS.

Podsumowanie i wnioski

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie procedury otrzymywania oraz zbadanie właściwości fotofizycznych cienkich warstw organicznych zawierających nowo zsyntetyzowane metalochinoliny, tj. bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową ($ZnStq_R$, $R = H, Cl$ lub OCH_3) zdyspergowane w poli(N-winylokarbazolu), tj. polimerze przewodzącym, który zostały użyte jako matryca polimerowa, a następnie ocena możliwości zastosowania tych warstw w strukturach typu OLED.

W pierwszym etapie, badania dotyczyły analizy fizykochemicznych właściwości cienkich warstw opartych o matrycę polimerową z dodatkiem Alq_3 ($Alq_3:PVK$). Warstwy te zostały wykonane metodą powlekania obrotowego. Badano je przede wszystkim pod kątem analizy morfologicznej oraz analizowano potencjalne oddziaływania międzycząsteczkowe. Ważne było także opracowanie preparatyki tworzenia mieszaniny polimeru z badanym materiałem, biorąc pod uwagę dobór stężenia składników oraz procedurę przygotowanie możliwie jednorodnej zawiesiny. Metodyka osadzania warstw została opracowana eksperymentalnie. Następnie, przygotowane mieszanina była osadzana, przy wyznaczonych parametrach, a warstwy poddano analizom. Warstwy $Alq_3:PVK$ wytworzono w dwóch rozpuszczalnikach: dichloroetanie i tetrahydrofuranie. Jakość otrzymanych warstw, czyli ich jednorodność, ciągłość, rozmieszczenie ziaren Alq_3 analizowano z wykorzystaniem mikroskopii SEM i mikroskopii konfokalnej. Porównując obrazy z obu mikroskopii widać, że w przypadku zastosowania dichloroetanu jako rozpuszczalnika otrzymane zostały stosunkowo jednorodne i ciągłe warstwy, stąd w dalszych badaniach analizowano warstwy wykonane z użyciem tego rozpuszczalnika. Skład analizowanych cienkich warstw potwierdzono za pomocą pomiarów w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Właściwości optyczne cienkich warstw scharakteryzowano za pomocą spektroskopii absorpcyjnej i fotoluminescencji. Stwierdzono, że widmo absorpcyjne $Alq_3:PVK$ charakteryzują się czterema pasmami: 279 nm (pasmo B), 330 nm (pasmo C), 344 nm (pasmo D) i 382 nm

(pasmo A). Fotoluminescencja badanych cienkich warstw wykazuje maksimum z maksimum przy 500 nm. Ponadto zdecydowano się na wytworzenie OLEDu o strukturze: ITO/PEDOT:PSS/Alq₃:PVK/Ca/Al, która wykazywała silną emisję elektroluminescencji przy 520 nm. Struktura wykazywała maksymalną wartość jasności około 1049 cd/m² z CE 0,86 cd/A.

W drugim kroku wykonano cienkie warstwy bis(8-hydroksychinoliny) cynku (Znq₂) w matrycy poli(N-winylokarbazolu) (Znq₂:PVK), również metodą powlekania obrotowego i zbadano ich właściwości fotofizyczne. Dodatkowo próbki wygrzewano w temperaturze 130 °C przez 1 godzinę celem wymuszenia przejścia fazowego z dwuwodnego Znq₂·2H₂O na bezwodny (Znq₂)₄. Skład badanych cienkich warstw potwierdzono za pomocą pomiarów FTIR. W przypadku warstwy niewygrzanej widoczne było pasmo O-H przy około 3200 cm⁻¹, charakterystyczne dla Znq₂·2H₂O. Do charakteryzowania cienkich warstw wykorzystano także skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Wytworzone warstwy miały tendencje do powstawania aglomeratów i nie były tak jednorodne jak w przypadku Alq₃:PVK. Właściwości optyczne cienkich warstw scharakteryzowano za pomocą spektroskopii absorpcyjnej i fotoluminescencji. Pomiary fotoluminescencji mierzono przed i po ogrzewaniu. Fotoluminescencja badanych cienkich warstw wykazuje szczyt przy 505-510 nm przed i 538-560 nm po wygrzaniu. Właściwości cienkich warstw Znq₂:PVK, stanowiły kluczowy punkt wyjścia do stworzenia diody OLED na bazie tej struktury. Dioda OLED oparta na strukturze ITO/PEDOT:PSS/Znq₂:PVK/Al wykazała bardzo słaby poziom jasności 83 cd/m² w porównaniu do OLED na bazie Znq₂ opisanych w literaturze. Prawdopodobną przyczyną tego rodzaju zjawiska mogło być formowanie się podczas rozpuszczania i krystalizacji w trakcie osadzania warstw dwuwodnego kompleksu Znq₂, który może tłumić emisję światła i pogarszać działanie diod OLED. Przy wytwarzaniu diody OLED struktura ITO/PEDOT:PSS/Znq₂:PVK była wygrzewana w 70 °C, co było zapewne zbyt niską temperaturą do przejścia w formę (Znq₂)₄. Problemy te wskazują na potrzebę dalszych badań w tej materii, co będzie realizowane w przyszłości.

W trzecim kroku zostały wykonane i zbadane cienkie warstwy na bazie pochodnej Znq₂ z grupą styrylową (ZnStq₂-R) w matrycy polimerowej PVK. Warstwy wykonano metodą powlekania obrotowego na podłożach szklanych i krzemowych. Należy dodać, że badane pochodne miały w swojej strukturze podstawnik: H, Cl lub OCH₃. Skład

badanych warstw zawierających oba składniki potwierdzono metodą FTIR. Dla kompleksu hydroksychinoliny cynku z fragmentem styrylu uzyskano pasma przy 330 nm i 345-348 nm, które przypisano wiązaniu π - π^* 8-hydroksychinoliny. Ponadto można zaobserwować słabe pasmo przy 380 nm odpowiadające przejściu π - π^* styrylochinoliny. Maksymalną wartość fotoluminescencji zaobserwowano przy 569 nm dla ZnStq_H. Dla podstawnika akceptorowego (ZnStq_Cl) zaobserwowano przesunięcie w kolorze niebieskim do 565 nm, natomiast podstawnik donorowy (ZnStq_OCH₃) spowodował przesunięcie ku czerwieni do 571 nm. Na samym końcu wykonano diodę OLED o strukturze: ITO/PEDOT:PSS/ZnStq_R:PVK/Al. Otrzymane OLED-y wykazywały silną żółtą emisję elektroluminescencji przy 590, 587 i 578 nm dla ZnStq_H:PVK, ZnStq_Cl:PVK i ZnStq_OCH₃:PVK, odpowiednio. Diody OLED wykazały najwyższe maksymalne wartości jasności: około 2595 cd/m² przy wydajności prądowej 1,21 cd/A dla ZnStq_H, 1793 cd/m² przy wydajności prądowej 0,85 cd/A dla ZnStq_Cl i 2244 cd/m² przy wydajności prądowej 1,24 cd/A dla ZnStq_OCH₃. Z uwagi na otrzymane parametry OLED z ZnStq_OCH₃:PVK jako warstwą aktywną jest to obiecującym urządzeniem do komercyjnego zastosowania jako organiczna dioda elektroluminescencyjna. Należy tutaj nadmienić, że uzyskane powyższe wartości są porównywalne i wyższe od wartości otrzymanych przez inne grupy badawcze, które zajmują się wykorzystaniem pochodnych bis(8-hydroksychinoliny) cynku w OLED-ach. Wydaje się zatem, iż na parametry diod wpływ terminalnego podstawnika polega na zmianie rozpuszczalności (tworzenia zawiesiny) niż na bezpośrednim wpływie na właściwości optyczne.

Dodatkowo wykonane zostały cienkie warstwy badanych pochodnych z ZnO w matrycy polimerowej PVK. Otrzymane wyniki sugerują potencjał wykorzystania hybrydowych warstw ZnO:ZnStq_R w matrycy PVK jako materiałów o nowatorskich właściwościach, jednakże wymagają one dalszych badań w celu pełnego zrozumienia mechanizmów działania oraz optymalizacji ich zastosowań w technologiach optoelektronicznych. Będzie to stanowiło tematykę prac w przyszłości.

Przedstawione w niniejszej rozprawie badania wykazały, że możliwe jest wytworzenie cienkich warstw metalochinolin Alq₃ i Znq₂ oraz pochodnej bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK metodą powlekania obrotowego.

1. Udało się opracować metodologię wytwarzania cienkich warstw metalochinolin Alq₃ i Znq₂ oraz pochodnej bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK. Ustalono preparatykę tworzenia mieszaniny polimeru z badanym materiałem, gdzie ważnym elementem były dobór stężenia składników oraz procedura przygotowanie możliwie jednorodnej zawiesiny/roztworu. Ponadto ustalono metodykę osadzania warstw, a także dobrano parametry, przy których warstwa była osadzana. Pozwoliło to na osadzenie optycznie aktywnego składnika na powierzchni substratu bez stosowania skomplikowanej aparatury próżniowej, czy stosowania energochłonnych procesów termicznych.
2. Zbadano i przeanalizowano właściwości optyczne cienkich warstw metalochinolin Alq₃ i Znq₂ oraz pochodnej bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK. Ważnym aspektem była analiza właściwości luminescencyjnych warstw metalochinolin pod kątem zastosowania ich w diodach OLED. Innym istotnym elementem badań była również analiza, jak formują się warstwy wytworzone z tych materiałów w połączeniu z polimerem, czy powstała warstwa jest jednorodna i ciągła.
3. Opracowana też została procedura wytwarzania struktur OLED, gdzie warstwę emisyjną stanowiły Alq₃, Znq₂ lub pochodne bis(8-hydroksychinoliny) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK otrzymywane metodą powlekania obrotowego.
4. Wytworzono i zbadano hybrydowe struktury organiczno-nieorganiczne (ZnO:ZnStq_R) w matrycy polimerowej PVK. Otrzymane wyniki właściwości luminescencyjnych i morfologii sugerują, że mogą one być w przyszłości stosowane w celu uproszczenia układów OLED poprzez eliminację warstwy wstrzykującej dziury (PEDOT:PSS).

Streszczenie

Struktury cienkowarstwowe odgrywają coraz większą rolę w życiu codziennym. Grubość cienkich warstw silnie wpływa na ich właściwości optyczne (np. absorpcja, przezroczystość, wydajność emisji światła), powierzchniowe (topografia powierzchni), czy elektryczne (przewodnictwo, transport ładunków) i ich ostateczne zastosowanie. Technologia ich produkcji uzależniona jest m.in. od rodzaju użytego materiału czy czystości warstwy. Struktury cienkowarstwowe na bazie materiałów organicznych zyskują coraz większy potencjał aplikacyjny, otwierając nowe możliwości rozwoju optoelektroniki. Ich ważną zaletą jest m.in. niemal nieograniczona możliwość zmiany ich właściwości fizykochemicznych poprzez zaprojektowanie odpowiedniej struktury chemicznej. Materiały organiczne umożliwiają produkcję organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) lub organicznych ogniw słonecznych. Atrakcyjne w tych zastosowaniach mogą okazać się związki metalochinoliny. Diody OLED oparte na metalochinolinach były w ostatnich latach szeroko badane i powoli zaczynają być stosowane w urządzeniach komercyjnych. Jednakże wytwarzanie urządzeń wykorzystujących te materiały jako warstwy transportu elektronów i emisji pozostaje wciąż wyzwaniem dla badaczy.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie procedury otrzymywania oraz zbadanie właściwości fotofizycznych cienkich warstw organicznych zawierających tris(8-hydroksychinolinę) glinu (Alq_3), bis(8-hydroksychinolinę) cynku (Znq_2) oraz nowo zsyntetyzowane metalochinoliny, tj. bis(8-hydroksychinolinę) cynku z grupą styrylową (ZnStq_R , $R = \text{H}$, Cl lub OCH_3) zdyspergowane w poli(N-winylokarbazolu), tj. polimerze przewodzącym, który został użyty jako matryca polimerowa, a następnie ocena możliwości zastosowania tych warstw w strukturach typu OLED. Dodatkowo wytworzono hybrydowe organiczno-nieorganiczne warstwy ZnStq_R z tlenkiem cynku (ZnO). Przeanalizowano wpływ domieszkowania ZnO na właściwości luminescencyjne i morfologię warstw, celem ich przyszłego zastosowania w diodach OLED.

Abstract

Thin-film structures play an increasingly important role in everyday life, including industry, microelectronics, chemistry, and nuclear energy. The thickness of thin layers strongly influences the properties and their final applications. The technology of their production depends, for example, on the type of material applied or the purity of the layer. Thin-film structures based on organic materials are gaining increasing application potential, opening new opportunities for the development of optoelectronics. Their important advantage is, among others, the almost unlimited possibility of changing their physicochemical properties by designing the appropriate chemical structure. Organic materials enable the production of organic light-emitting diodes (OLED) or organic solar cells. Metalloquinoline compounds may turn out attractive for these applications. OLEDs based on metalloquinolates have been extensively studied in recent years and are slowly starting to be used in commercial devices. The metal complexes can be dispersed in polymers or covalently attached to the polymer backbone, thereby forming solution processable materials. However, fabricating devices using these materials as electron transport and emission layers still remains a challenge for researchers.

The main objective of this doctoral dissertation is to develop a procedure for the preparation and to investigate the photophysical properties of thin organic layers containing newly synthesized metalloquinolines, i.e. tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3), bis(8-hydroxyquinoline) zinc (Znq_2) or bis(8-hydroxyquinoline) zinc with a styryl group (ZnStq_R , $R = \text{H}, \text{Cl}$ or OCH_3) dispersed in poly(N-vinylcarbazole), i.e. a conducting polymer, which was used as a polymer matrix, and then to assess the possibility of using these layers in OLED structures. Additionally, hybrid organic-inorganic layers of ZnStq_R with zinc oxide (ZnO) were produced. The effect of ZnO doping on the luminescent properties and morphology of the layers was analyzed for their future application in OLEDs.

Referencje

- [1] Kulaszewicz, S. *Cienkie przezroczyste elektroprzewodzące warstwy*, Rozprawy Naukowe- Politechnika Białostocka, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok, **1994**.
- [2] Holland, L. The production, properties and uses of thin films condensed in vacuo, *Vacuum* 1(1),**1951**, 23.
- [3] Zawadzka, A. *Cienkie warstwy i nanostruktury cienkowarstwowe- eksperymentalne metody wytwarzania i badania właściwości*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń, **2016**.
- [4] Dobrzański, L.A.; Dobrzańska–Danikiewicz, A.D. *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library 5, **2011**.
- [5] Oziębło, E. *Właściwości optyczne cienkich warstw krzemionkowych wytwarzanych metodą zol-żel*, Rozprawa doktorska, Kraków: Politechnika Krakowska **2015**.
- [6] Ohring, M. *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, **1992**.
- [7] Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N.B. Studies of spin-coated polymer films, *Annual Reports Section C: Physical Chemistry*, **2005**, 174-201.
- [8] Szczepaniak, W. *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **2012**.
- [9] Dyer, J.R. *Spektroskopia absorpcyjna w chemii organicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa,**1967**.
- [10] Minczewski, J.; Marczenko, Z. *Chemia analityczna, Analiza Instrumentalna*, tom 3, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1976**.
- [11] Kawski, A. *Fotoluminescencja roztworów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1992**.

- [12] Przestalski, S. *Elementy fizyki, biofizyki i agrofizyki*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, **2009**.
- [13] Pigoń, K.; Ruziewicz, Z. *Chemia fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **2007**.
- [14] Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd edition, Springer Science + Business Media LLC, New York, **2006**.
- [15] Choudhury, B. *Organic light emitting devices (OLEDs) and structurally integrated photoluminescence based chemical and biological sensors excited by OLEDs*, Retrospective Theses and Dissertations, Iowa State University, **2005**.
- [16] Schott, M. Introduction to the physics of organic electroluminescence, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV – Physics* 1(4), **2000**, 381-402.
- [17] Białecka – Florjańczyk, E.; Włostowska, J. *Chemia Organiczna*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, **2009**.
- [18] Hu, W. *Organic Optoelectronics*, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Niemcy, **2013**.
- [19] Framarin, J. J. Characterization and reliability of NPD/ALQ3 OLEDs, submitted to thermal and electrical ageing. Praca doktorska. Padova: Università degli Studi di Padova, **2010**.
- [20] Neamen, D.A. *Semiconductor physics and devices Basic Principles*, McGraw – Hill Companies, Inc., **2003**.
- [21] Chiang, C.K.; Gau, S.C.; Fincher, C.R.; Park, Y.W.; MacDiarmid, A.G.; Heeger, A.J. Polyacetylene, (CH)_x: n-type and p-type doping and compensation, *Applied Physics Letters* 33, **1978**, 18 – 20.
- [12] Kąkol, Z.; Żukrowski, J. *Wykłady z fizyki*, http://home.agh.edu.pl/~kakol/wyklady_pl.htm [dostęp 28.10.2023].
- [23] Kotowicz, S. *Otrzymanie i badania fizykochemiczne związków z układami wiązań π -sprzężonych projektowanych do potencjalnych zastosowań w organicznej elektronice*, Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski, **2019**.

- [24] Staab, H.A. *Wstęp do teoretycznej chemii organicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1966**.
- [25] Bernanose, A. Electroluminescence of organic compounds, *British Journal of Applied Physics* 6, **1955**, S54–S55.
- [26] Porada, Z. *Wprowadzenie do optoelektroniki i techniki światłowodowej*, Podręcznik dla elektryków, Zeszyt 44, INPE SEP, Bełchatów, **2014**.
- [27] Tang, C.W.; VanSlyke, S.A. Organic electroluminescent diodes, *Applied Physics Letters* 51, **1987**, 913-915.
- [28] Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R.H.; Burn, P.L.; Holmes, A.B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature* 347, **1990**, 539–541.
- [29] Baldo, M.A.; O'Brien, D.F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature* 395, **1998**, 151–154.
- [30] Baldo, M.A.; Lamansky, S.; Burrows, P.E.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence, *Applied Physics Letters* 75, **1999**, 4–6.
- [31] Zhigang, L.; Zhigang L.; Meng, H. *Organic light-emitting materials and devices*, CRC Ppress, Boca Raton, **2006**.
- [32] Porada, Z. Organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) oraz wybrane problemy związane z ich trwałością, *Biuletyn Techniczny Oddziału Krakowskiego Stowarzyszenia Elektryków Polskich* 63, **2015**, 3-9.
- [33] Kunić, S.; Šego, Z. *OLED technology and displays*, In: Proceedings ELMAR-2012, Zadar, Croatia, **2012**, 31-35.
- [34] Kopaniecki, J. Nowe telewizory LG OLED na 2023 rok. Relacja z wizyty w warszawskim showroomie LG, <https://geex.x-kom.pl/wiadomosci/nowe-telewizory-lg-oled2023-relacja/>, [dostęp 28.06.2023].

- [35] Crochart, P. CES 2023 – Asus offre la 3D sans lunettes à ses laptops OLED, <https://leclaireur.fnac.com/article/219179-ces-2023-asus-offre-la-3d-sans-lunettes-a-ses-laptops-oled/>, [dostęp 1.07.2023].
- [36] www.asus.com/pl/laptops/for-home/vivobook/vivobook-15-oled-x1505/ [dostęp 20.08.2024].
- [37] Witoszka, B. Nowości w telewizorach na 2024 r. Nowe OLED-y, przezroczyste ekrany i TV w wersji XXL, Komputer Świat, <https://www.komputerswiat.pl/artykuly/redakcyjne/nowosci-w-telewizorach-2024-kupowac-telewizor-z-2023-r-czy-czekac/exylnz3>, [dostęp 12.02.2024].
- [38] Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J.M.; Bräse, S.A Brief History of OLEDs -Emitter Development and Industry Milestones, *Adv. Mater.* **33**, **2021**, 2005630.
- [39] Trzaska, P. Generations of OLED emitters, *Noctulica*, <https://noctulica.eu/generations-of-oled-emitters/>[dostęp 15.02.2024].
- [40] LG wprowadza na rynek nową generację telewizorów OLED z technologią organiczną, <https://www.showmetech.com.br/pl/LG-wprowadza-na-rynek-now%C4%85-generacj%C4%99-telewizor%C3%B3w-OLED-z-technologi%C4%85-organiczn%C4%85/>, [dostęp 26.07.2023].
- [41] Telewizory LED – dobry wybór dla każdego – Ekologia, eko energia, ochrona środowiska, eko gospodarka, Portal Ekologiczny, <https://ecoportal.com.pl/telewizory-led-dobry-wybor-dla-kazdego/>, [dostęp 26.07.2023].
- [42] <https://kh-news.net/lang/pl/oled-qled-nanocell-what-are-they-whats-the-difference-which-is-better.html>, [dostęp 26.07.2023].
- [43] Nyga, A. Charakterystyka układów donorowo-akceptorowych jako materiałów do optoelektroniki organicznej, Rozprawa doktorska. Gliwice: Politechnika Śląska, **2022**.
- [44] Nalwa, H.S.; Rohwer, L.S. *Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices, Volume 1, Organic Light- Emitting Diodes*, American Scientific Publishers, Albuquerque, USA **2003**.

- [45] Matussek, M. Luminescencyjne układy z wyróżnionym motywem fluorenylowym oraz karbazylowym: synteza i właściwości fotofizyczne, Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski, **2019**.
- [46] Yu, T.; Liu, L.; Xie, Z.; Ma, Y. Progress in small-molecule luminescent materials for organic light-emitting diodes, *Science China Chemistry* **58**, **2015**, 907-915.
- [47] Simons, J.P. *Fotochemia i spektroskopia*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1976**.
- [48] Matada, B.S.; Pattanashettar, R.; Yernale, N.G. A comprehensive review on the biological interest of quinoline and its derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **37**, **2021**, 115973.
- [49] Frydrych, B.; Bruchajzer, E.; Szymańska, J. Chinolina, Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*(95), **2017**, 53–71.
- [50] Machura, B.; Milek, J.; Kusz, J.; Nycz, J.; Tabak, D. Reactivity of oxorhenium(V) complexes towards quinoline carboxylic acids. X-ray structure of [ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)]·OPPh₃, [ReOBr₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)] and [ReOX₂(hmquin-7-COOH)(PPh₃)]. DFT and TD-DFT calculations for [ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)], *Polyhedron* **27**, **2008**, 1121–1130.
- [51] Al-Busafi, S.N.; Suliman, F.E.; Al-Alawi, Z.R. 8-Hydroxyquinoline and its derivatives: Synthesis and applications, *Research & Reviews: Journal of Chemistry***3**, **2014**, 1–10.
- [52] Shoji, E.; Miyatake, K.; Hlil, A.R.; Hay, A.S.; Maindron, T.; Jousseau, V.; Dodelet, J.P.; Tao, Y.; D'Iorio, M. Immiscible polymers in double spin-coated electroluminescent devices containing phenyl-substituted Tris (8-Hydroxyquinoline) aluminum derivatives soluble in a host polymer, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **41**, **2003**, 3006–3016.
- [53] Alamshany, Z.M.; Ganash, A.A. Synthesis, characterization, and anti-corrosion properties of an 8-hydroxyquinoline derivative, *Heliyon* **5**, **2019**, e02895.

- [54] Fukushima, T.; Kaji, H. Green- and blue-emitting tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq_3) crystalline polymorphs: Preparation and application to organic light-emitting diodes, *Organic Electronics* 13, **2012**, 2985–2990.
- [55] Dalasiński, P.; Łukasiak, Z.; Wojdyła, M.; Rębarz, M.; Bała, W. Study of optical properties of TRIS (8-hydroxyquinoline) aluminum (III), *Optical Materials* 28, **2006**, 98-101.
- [56] Duan, L.; Yang, H.; Wang, G.; Duan, Y. Preparation of 8-hydroxyquinoline aluminum nanomaterials to enhance properties for green organic light-emitting diode devices, *The Journal of the Society for Information Display* 29, **2021**, 466-475.
- [57] Karbovnyk, I.; Sadoviy, B.; Turko, B.; Kostruba, A.M.; Lucheckko, A.; Vasil'yev, V.S.; Serkiz, R.; Kulyk, Y.; Klym, H.; Khanna, P.K.; Kukhta, A.V. Optical properties of composite structure based on ZnO microneedles and Alq_3 thin film, *Optical and Quantum Electronics* 53, **2021**, 1-9.
- [58] Popielarski, P.; Mosinska, L.; Zorenko, T.; Zorenko, Y. Luminescence of tris(8-hydroxyquinoline) aluminium thin films under synchrotron radiation excitation, *Journal of Luminescence* 261(119930), **2023**, 1-6.
- [59] Ritu, A.M.; Quraishi, S.; Kattayat, A.K.; Muqri, S.Z.; Hashmi, M.; Ezzeldien, C.M.S.; Negi, P.A. Optimization of NPD/ Alq_3 /TPBi/Bphen OLED structure and investigation of electrical characteristics along with allied parameters, *Optical and Quantum Electronics* 55(698), **2023**, 1-15.
- [60] Muhammad, F.; Sulaiman, K. Thermal stability and reproducibility enhancement of organic solar cells by tris(hydroxyquinoline)gallium dopant forming a dual acceptor active layer, *Aro-the Scientific Journal of Koya University* 6(2), **2018**, 69.
- [61] Salam, S.; Al-Masoodi, A.H.; Yasin, M.; Harun, S.W. Soliton mode-locked Er doped fiber laser by using Alq_3 saturable absorber, *Optics and Laser Technology* 123, **2020**, 105893.
- [62] Painuly, D.; Singhal, R.; Kandwal, P.; Nagpure, I.M. Structural, Optical and Decay Properties of Zinc(II) 8-Hydroxyquinoline and Its Thin Film, *Journal of Electronic Materials* 49(10), **2020**, 6096–6106.

- [63] Painuly, D.; Mogha, N.K.; Masram, D.T.; Singhal, R.; Gedam, R.S.; Nagpure, I.M. Phase stability and transformation of the α to ε -phase of Alq_3 phosphor after thermal treatment and their photo-physical properties, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 121, **2018**, 396-408.
- [64] Shukla, V.K.; Kumar, S. Conversion of a green light emitting zinc-quinolate complex thin film to a stable and highly packed blue emitter film, *Synthetic Metals* 160(5–6), **2010**, 450-454.
- [65] Hopkins, T.A.; Meerholz, K.; Shaheen, S.; Anderson, M.L.; Schmidt, A.; Kippelen, B.; Padias, A.B.; Hall Jr., H.K.; Peyghambarian, N.; Armstrong, N.R. Substituted aluminum and zinc quinolates with blue-shifted absorbance/luminescence bands: synthesis and spectroscopic, photoluminescence, and electroluminescence characterization, *Chemistry of Materials* 8(2), **1996**, 344-351.
- [66] Sapochak, L.S.; Padmaperuma, A.; Washton, N.; Endrino, F.; Schmett, G.T.; Marshall, J.; Fogarty, D.; Burrows, P.E.; Forrest, S.R. Effects of Systematic Methyl Substitution of Metal (III) Tris(n-Methyl-8-Quinolinolato) Chelates on Material Properties for Optimum Electroluminescence Device Performance, *Journal of the American Chemical Society* 123(26), **2001**, 6300–6307.
- [67] Donze, N.; Pechy, P.; Gratzel, M.; Schaer, M.; Zuppiroli, L. Quinolate zinc complexes as electron transporting layers in organic light-emitting diodes, *Chemical Physics Letters* 315(5-6), **1999**, 405–410.
- [68] Shahedi, Z., Jafari, M.R.; Zolanvari, A.A. Synthesis of ZnQ_2 , CaQ_2 , and CdQ_2 for application in OLED: optical, thermal, and electrical characterizations, *J.Mater. Sci.: Mater. Electron.* 28, **2017**, 7313–7319.
- [69] Ghedini, M.; Deda, M.L.; Aiello, I.; Grisolia, A. Fine-tuning the luminescent properties of metal-chelating 8-hydroxyquinolines through amido substituents in 5-position, *Inorganica Chimica Acta* 357, **2004**, 33-40.
- [70] Sapochak, L.S.; Benincasa, F.E.; Schofield, R.S.; Baker, J.L.; Riccio, K.K.C.; Fogarty, D.; Kohlmann, H.; Ferris, K.F.; Burrows, P. E. Electroluminescent zinc (II) bis(8-hydroxyquinoline): structural effects on electronic states and device performance, *Journal of the American Chemical Society* 124(21), **2002**, 6119–6125.

- [71] Du, N.; Mei, Q.; Lu, M. Quinolate aluminum and zinc complexes with multi-methyl methacrylate end groups: synthesis, photoluminescence, and electroluminescence characterization, *Synthetic Metals* 149(2-3), **2005**, 193–197.
- [72] Giro, G.; Cocchi, M.; Di Marco, P.; Di Nicolo, E.; Fattori, V.; Kalinowski, J.; Ghedini, M. Role played by cell configuration and layer preparation in LEDs based on hydroxyquinoline metal complexes and a triphenyl-diamine derivative (TPD), *Synthetic Metals* 102(1-3), **1999**, 1018–1019.
- [73] Gulakova, E.N.; Berdnikova, D.V.; Aliyev, T.M.; Fedorov, Y.V.; Godovikov, I.A.; Fedorova, O.A. Regiospecific C-N photocyclization of 2-styrylquinolines, *The Journal of Organic Chemistry* 79, **2014**, 5533–5537.
- [74] Budyka, M.F.; Potashova, N.I.; Gavrishova, T.N.; Lee, V.M. The effect of substituents in the styryl moiety on the photocyclization of 4-styrylquinoline derivatives, *High Energy Chemistry* 44, **2010**, 404–411.
- [75] Rams-Baron, M.; Dulski, M.; Mrozek-Wilczkiewicz, A.; Korzec, M.; Cieslik, W.; Spaczynska, E.; Bartczak, P.; Ratuszna, A.; Polanski, J.; Musiol, R. Synthesis of New Styrylquinoline Cellular Dyes, Fluorescent Properties, Cellular Localization and Cytotoxic Behavior, *PLoS ONE* 10, **2015**, e0131210.
- [76] Budyka, M.F.; Potashova, N.I.; Gavrishova, T.N.; Lee, V.M. Design of fully photonic molecular logic gates based on the supramolecular bis-styrylquinoline dyad, *Nanotechnology in Russ.* 7, **2012**, 280–287.
- [77] Podeszwa, B.; Niedbala, H.; Polanski, J.; Musiol, R.; Tabak, D.; Finster, J.; Serafin, K.; Milczarek, M.; Wietrzyk, J.; Boryczka, S.; Mol, W.; Jampilek, J.; Dohnal, J.; Kalinowski, D.S.; Richardson, D.R. Investigating the antiproliferative activity of quinoline-5,8-diones and styrylquinolinecarboxylic acids on tumor cell lines, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 17, **2007**, 6138–6141.
- [78] Budyka, M.F.; Potashova, N.I.; Gavrishova, T.N.; Lee, V.M. Photoisomerization of 2-styrylquinoline in neutral and protonated forms, *High Energy Chemistry* 42, **2008**, 446–453.
- [79] Rabek, J. *Polimery, Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa **2013**, 9-13.

- [80] Rabek, J. *Współczesna wiedza o polimerach*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa **2008**.
- [81] Pope, M.; Swenberg, C.E. *Electronic processes in organic crystals and polymers*, Oxford University Press, Vol. 56, **1993**.
- [82] D'Angelo, P.; Barra, M.; Cassinese, A.; Maglione, M.G.; Vacca, P.; Minarini, C.; Rubino, A. Electrical transport properties characterization of PVK (poly N-vinylcarbazole) for electroluminescent devices applications, *Solid-State Electronics* **51**, **2007**, 123-129.
- [83] Gondek, E.; Sanetra, J.; Daniel, A.; Wisła, A.; Szlachcic, P. Nowe luminofory w diodach elektroluminescencyjnych, *Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie*, **2005**, 249-2533.
- [84] Kirchmeyer, S.; Reuter, K.J. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Journal of Materials Chemistry* **15**, **2005**, 2077-2088.
- [85] Kim, Y.H.; Sachse, C.; Machala, M.L.; May, C.; Müller Meskamp, L.; Leo, K. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells, *Advanced Functional Materials* **21**, **2011**, 1076–1081.
- [86] Takano, T.; Masunaga, H.; Fujiwara, A.; Okuzaki, H.; Sasaki, T. PEDOT Nanocrystal in Highly Conductive PEDOT:PSS Polymer Films, *Macromolecules* **45**, **2012**, 3859–3865.
- [87] Takaki, S.; Aoshima, Y.; Satoh, R. Growth mechanism of indium tin oxide whiskers prepared by sputtering, *Japanese journal of applied physics* **46(6R)**, **2007**, 3537.
- [88] Habis, C.; Zaraket, J.; Aillerie, M. Transparent Conductive Oxides. Part II. Specific Focus on ITO, ZnO-AZO, SnO₂-FTO Families for Photovoltaics Applications, *Defect and Diffusion Forum(Trans Tech Publications Ltd.)* **417**, **2022**, 257-272.
- [89] Straue, N.; Rauscher, M.; Dressler, M.; Roosen, A.; Moreno, R. Tape Casting of ITO Green Tapes for Flexible Electroluminescent Lamps, *Journal of the American Ceramic Society.* **95(2)**, **2012**, 684–689.

- [90] Du, J.; Chen, X.; Liu, C.; Ni, J.; Hou, G.; Zhao, Y.; Zhang, X. Highly transparent and conductive indium tin oxide thin films for solar cells grown by reactive thermal evaporation at low temperature, *Applied Physics A*. 117(2), **2014**, 815–822.
- [91] Wang, P.W.; Lui, Y.J.; Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J.S. Electroluminescent diodes from a single component emitting layer of dendritic macromolecules, *Advanced Materials* 8, **1996**, 237-241.
- [92] Lupton, J.M.; Samuel, I.D.W.; Beavington, R.; Frampton, M.J.; Burn, P.L.; Bäessler, H. Control of mobility in molecular organic semiconductors by dendrimer generation, *Physical Review B* 63(15), **2001**, 155206-1 - 155206-8.
- [93] Özgür, Ü.; Alivov, Y.I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M.A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.J.; Morkoc, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics* 98, **2005**, 1–105.
- [94] Khan, Z.R.; Khan, M.S.; Zulfequar, M. Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method, *Materials Sciences and Applications* 2, **2011**, 340–345.
- [95] Shen, W.; Zhao, Y.; Hang, C. The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method, *Thin Solid Films* 483, **2005**, 382–387.
- [96] Fan, J.; Frezer, R. The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors, *Journal of Applied Physics* 77, **1995**, 4795–4800.
- [97] Farooqi, M.M.H.; Srivastava, R.K. Effect of Annealing Temperature on Structural, Photoluminescence and Photo-conductivity Properties of ZnO Thin Film Deposited on Glass Substrate by Sol–Gel Spin Coating Method, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences* 90, **2020**, 845–859.
- [98] Klingshirn, C. ZnO: Material, Physics and Applications, *Chem. Phys. Chem.* 8, **2007**, 82–803.
- [99] Morkoc, H.; Ozgur, U. *Zinc oxide: materials preparation, properties and devices*, Wiley, New York, **2008**.

- [100] Tiwari, A.; Sahay, P.P. Sn–Ga co-doping in sol-gel derived ZnO thin films: Studies of their microstructural, optical, luminescence and electrical properties, *Materials Science in Semiconductor Processing* 118, **2020**, 105178-1 –105178-9.
- [101] Rhouma, F. I. H.; Belkhiria, F.; Bouzaiene, E.; Daoudi, M.; Taibi, K.; Dhahri, J.; Chtourou, R. The structure and photoluminescence of a ZnO phosphor synthesized by the sol gel method under praseodymium doping, *RSC Advances* 9, **2019**, 5206–5217.
- [102] Luna-Arredondo, E.J.; Maldonado, A.; Asomoza, R.; Acosta, D.R.; Meléndez-Lira, M.A.; de la L. Olver, M. Indium-doped ZnO thin films deposited by the sol-gel technique, *Thin Solid Films* 490, **2005**, 132–136.
- [103] Barwiołek, M.; Szczęsny, R.; Szlyk, E. Copper (II) Schiff base complexes and their mixed thin layers with ZnO nanoparticles, *Journal of Chemical Sciences* 128, **2016**, 1057–1066.
- [104] Abed, S.; Bougharraf, H.; Bouchouit, K.; Sofiani, Z.; Derkowska-Zielinska, B.; Aida, M.S.; Sahraoui, B. Influence of concentration of nano particles of Bi on the electrical and optical properties of ZnO thin films, *Superlattices and Microstructures* 85, **2015**, 370–378.
- [105] Sypniewska, M.; Pokladko-Kowar, M.; Gondek, E.; Apostoluk, A.; Kamedulski, P.; Smokal, V.; Song, P.; Liu, J.; Szczesny, R.; Derkowska-Zielinska, B. Organic LEDs based on Bis (8-hydroxyquinoline) zinc derivatives with a styryl group. *Molecules* 28(21), **2023**, 7435.
- [106] Wasilewska, M. Absorpcyjna spektrofotometria cząsteczkowa, Politechnika Gdańska, https://chem.pg.edu.pl/documents/175289/4236431/9Absorpcyjna_Spektrofotometria_czasteczkowa.pdf, [dostęp 1.11.2023].
- [107] Sadlej, J. *Spektroskopia molekularna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, **2002**.
- [108] Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle D.J. *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, PWN, **2007**.
- [109] Ćwiczenie 7-8. Spektrofluorymetria w badaniach oddziaływań biomakromolekuł z ligandami, Spektrofluorymetria w badaniach biologicznych

https://chem.pg.edu.pl/documents/175361/28234368/cwicz_07_08.pdf [dostęp 1.11.2023].

[110] Calronino, P. Electroluminescence | Definition and Measurements | Ossila, <https://www.ossila.com/pages/electroluminescence> [dostęp 15.05.2024].

[111] Barbacki, A. *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, **2003**.

[112] <https://www.jeol.com/words/semterms/20190129.113542.php#gsc.tab=0> (dostęp 17.02.24).

[113] De Graef, M. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.

[114] Snopiński, P.; Jarka, P.; Bilewicz, M. Mikroskopia świetlna i konfokalna, *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania* 22(6), **2017**, 18-22.

[115] Cuba, M.; Muralidharan, G. Enhanced luminescence properties of hybrid Alq₃/ZnO (organic/inorganic) composite films, *J. Lumin.* 156, **2014**, 1–7.

[116] El-Nahass, M. M.; Farid, A. M.; Atta, A. A. Structural and optical properties of Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq₃) thermal evaporated thin films, *Journal of alloys and compounds*, 507(1), 2010, 112-119.

[117] Sonone, R.S. Structural and Electroluminescence Properties of Pure PVK and Doped Tio₂ polymer Thin Films, *International Journal of Advanced Research in Chemical Science* 1, 2014, 87-94.

[118] Muhammad, F.F.; Hapip, A.I.A.; Sulaiman, K. Study of optoelectronic energy bands and molecular energy levels of tris-(8-hydroxyquinolate) gallium and aluminum organometallic materials from their spectroscopic and electrochemical analysis, *J. Organom. Chem.* 695, **2010**, 2526–2531.

[119] Koay, J.Y.; Sharif, K.A.M.; Rahman, S.A. Influence of film thickness on the structural, electrical and photoluminescence properties of vacuum deposited Alq₃ thin films on c-silicon substrate, *Thin Solid Films* 517, **2009**, 5298–5300.

- [120] Cui, K.M.; Tria, M.C; Pernites,R.; Binag,C.A.; Advincula, R.C. PVK/MWNT Electrodeposited Conjugated Polymer Network Nanocomposite Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, **2011**, 2300–2308.
- [121] Derkowska-Zielinska, B. Enhancement of third order nonlinear optical susceptibility of Alq₃ in polar aprotic solvents, *Optics Letters* 42, **2017**, 567–570.
- [122] Qian, L.; Bera, D.; Holloway, P.H. Electrophosphorescence from triplet excimers in poly-(N-vinylcarbazole), *Applied Physics Letters*, 90(10), **2007**, 103511-1 – 103511-3.
- [123] Glowacki, I.; Szamel, Z. The nature of trapping sites and recombination centres in PVK and PVK–PBD electroluminescent matrices seen by spectrally resolved thermoluminescence, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, **2010**, 295101.
- [124] Ravi Kishore, V. V. N. *et al.* On the assignment of the absorption bands in the optical spectrum of Alq₃, *Synth. Met.* 126, **2002**, 199–205.
- [125] Allegrini, M.; Arena, A.; Girlanda, R.; Pace, C.; Patanè, S.; Saitta, G. Synthesis and optical characterization of stable and highly luminescent poly-(9-vinylcarbazole)-aluminum-tris-(8-hydroxyquinoline) blends, *Journal of materials research* 14(6), **1999**, 2640-2643.
- [126] Mu, H.; Klotzkin, D. Measurement of Electron Mobility in Alq₃ From Optical Modulation Measurements in Multilayer Organic Light-Emitting Diodes, *Journal of display technology* 2(4), **2006**, 341-346.
- [127] Chiu, P. C.; Yang, S. H. Improvement in hole transporting ability and device performance of quantum dot light emitting diodes, *Nanoscale Advances* 2(1), **2020**, 401-407.
- [128] Liu, Q.; Moghe, D.; Sardar, G.; Manzhos, S.; Bottle, S. E.; Kyaw, A. K. K.; Kabra, D.; Sonar, P. Structural geometry variation of 1, 4-naphthalene-based co-polymers to tune the device performance of PVK-host-based OLEDs, *Polymers* 13(17), **2021**, 2914.
- [129] Jiang, X.; Liu, Y.; Song, X.; Zhu, D. Organic light-emitting diodes made with poly(N-vinylcarbazole) and 8-hydroxyquinoline aluminium (Alq₃), *Synth. Met.* 87, **1997**, 175–178.

- [130] Zhang, Y.; Hu, Y.; Chen, J.; Zhou, Q.; Ma, D. Charge carrier injection and transport in PVK:Alq₃ blend films, *J. Phys. D* 36, **2003**, 2006–2009.
- [131] Shukla, V. K.; Maitra, J. Study on environmental stability of a Zn based metal chelate organic small molecule in powder and thin films, *AIP Conference Proceedings* 1536(1), **2013**, 789-790.
- [132] Jafari, F.; Elahi, S.M.; Jafari, M.R. A facile synthesis and optoelectronic characterization of Znq₂ and Alq₃ nano-complexes, *Applied Physics A* 124, **2018**, 1-10.
- [133] Thinh, P.X.; Basavaraja, C.; Kim, D.G.; Huh, D.S. Characterization and electrochemical behavior of honeycomb-patterned poly(N-vinylcarbazole)/polystyrene composite films, *Polym. Bull.* 69, **2012**, 81-94.
- [134] Painuly, D.; Mogha, N.K.; Singhal, R.; Kandwal, P.; Masram, D.T.; Rabanal, M. E.; Nagpure, I.M. The modification in the photo-physical properties via transformation of synthetic dihydrated Znq₂ to anhydrous (Znq₂)₄ tetramer by sublimation process, *Optical Materials* 82, **2018**, 175-189.
- [135] Kong, F.; Liu, J.; Li, X.F.; An, Y.; Qiu, T. Enhanced Emission from Alq₃ in PVK/Alq₃ Blend Films Based on Resonance Energy Transfer, *J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 47, **2009**, 1772-1777.
- [136] Hosseini, S.M.; Jashni, E.; Jafari, M.R.; Van der Bruggen, B.; Shahedi, Z. Nanocomposite polyvinyl chloride-based heterogeneous cation exchange membrane prepared by synthesized ZnQ₂ nanoparticles: Ionic behavior and morphological characterization, *Journal of Membrane Science* 560, **2018**, 1-10.
- [137] Kang, G. W.; Lee, C. Effect of host materials on electrophosphorescence properties of PtOEP-doped organic light-emitting diodes, *Journal of information display* 8(2), **2007**, 15-19.
- [138] Rawat, M.; Prakash, S.; Singh, C.; Anand, R. S. Synthesis and Study of Chemical and Photo-physical Properties of Quinolate Aluminum and Zinc Complexes in Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), *AIP Conference Proceedings* 1391, **2011**, 187.
- [139] Sano, T.; Nishio, Y.; Hamada, Y.; Takahashi, H.; Usuki, T.; Shibata, K. Design of conjugated molecular materials for optoelectronics, *J. Mater. Chem.* 10, **2000**, 157-161.

- [140] Lim, H.; Park, H.; Lee, J.G.; Kim, Y.; Cho, W.J.; Ha, C.S. Polymeric light-emitting diodes utilizing TPD-dispersed polyimide thin film and organometallic complex, *Proceedings of the Polymer Photonic Devices* 3281, **1998**, 345-353.
- [141] Fan, Y.; Peng, Wei, J.S.; Chen, X.; Li, Y.; Lu, J. Hydrothermal in-situ growth of Tris(8-hydroxyquinolate) aluminum nanorods thin films, *Thin Solid Films* 519, **2011**, 7659-7663.
- [142] Popielarski, P.; Mosinska, L.; Zorenko, T.; Zorenko, Y. Luminescence of tris (8-hydroxyquinoline) aluminium thin films under synchrotron radiation excitation, *Journal of Luminescence* 261,**2023**, 119930.
- [143] Zhao, Y.S.; Di, C.A.; Yang, W.; Yu, G.; Liu, Y.; Yao, J. Photoluminescence and electroluminescence from Tris (8-hydroxyquinoline) aluminum nanowires prepared by adsorbent-assisted physical vapor deposition, *Advanced Functional Materials* 16(15), **2006**, 1985-1991.
- [144] Sypniewska, M.; Kaczmarek-Kędziera, A.; Apostoluk, A.; Smokal, V.; Krupka, A.; Szczesny, R.; Derkowska-Zielinska, B. Spectroscopic Studies of Styrylquinoline Copolymers with Different Substituents, *Polymers* 14, **2022**, 4040.
- [145] Sørensen, T. J.; Nielsen, M. F. Synthesis, UV/vis spectra and electrochemical characterisation of arylthio and styryl substituted ferrocenes, *Central European Journal of Chemistry* 9, **2011**, 610-618.
- [146] Chomicki, D.; Kharchenko, O.; Skowronski, L.; Kowalonek, J.; Kozanecka-Szmigiel, A.; Szmigiel, D.; Smokal, V.; Krupka, O.; Derkowska-Zielinska, B. Physico-chemical and light-induced properties of quinoline azo-dyes polymers., *International Journal of Molecular Sciences* 21(16), **2020**, 5755.
- [147] Barberis, V.P.; Mikroyannidis, J.A. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position, *Synth. Met.* 156, **2006**, 865–871.
- [148] Wang, R.; Deng, L.; Fu, M.; Cheng, J.; Li, J. Novel ZnII complexes of 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazoles ligands: Electroluminescence and application as host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem.* 22, **2012**, 23454–23460.

- [149] Wang, R.; Deng, L.; Zhang, T.; Li, J. Substituent effect on the photophysical properties, electrochemical properties and electroluminescence performance of orange-emitting iridium complexes, *Dalton Trans.* 41, **2012**, 6833–6841.
- [150] Uchacz, T.; Wojtasik, K.; Szlachcic, P.; Gondek, E.; Pokladko-Kowar, M.; Danel, A.; Stadnicka, K. The photophysical properties of 1H-pyrazolo[3,4-b] quinoxalines derivatives and their possible optoelectronic application, *Opt. Mater.* 80, **2018**, 87–97.
- [151] Rawat, M.; Prakash, S.; Singh, C.; Anand, R.S.; Predeep, P.; Thakur, M.; Varma, M. K. R. Synthesis and Study of Chemical and Photo-physical Properties of Quinolate Aluminum and Zinc Complexes in Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), *AIP Conf. Proc.* 1391, **2011**, 187–189.
- [152] Singh, S.P.; Mohapatra, Y.N.; Qureshi, M.; Sundar Manoharan, S. White organic light-emitting diodes based on spectral broadening in electroluminescence due to formation of interfacial exciplexes, *Applied Physics Letters* 86(11), **2005**.
- [153] Roh, S.G.; Kim, Y.H.; Seo, K.D.; Lee, D.H.; Kim, H.K.; Park, Y.I.; Lee, J.H. Synthesis, Photophysical, and Electroluminescent Device Properties of Zn (II)-Chelated Complexes Based on Functionalized Benzothiazole Derivatives, *Advanced functional materials* 19(10), **2009**, 1663-1671.
- [154] Yu, G.; Yin, S.; Liu, Y.; Shuai, Z.; Zhu, D. Structures, electronic states, and electroluminescent properties of a zinc (II) 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazolate complex, *Journal of the American Chemical Society*, 125(48), **2003**, 14816-14824.
- [155] Sarjidan, M.A.; Salleh, N.S.; Basri, S.H.; Razali, R.; Za'aba, N.K.; Abd Majid, W.H. Tunable optoelectronic properties of sol–gel derived ZnO nanostructure thin film by annealing treatment, *Materials express*, 4(5), **2014**, 422-428.
- [156] Cameron, J.; Skabara, P. J. The damaging effects of the acidity in PEDOT: PSS on semiconductor device performance and solutions based on non-acidic alternatives, *Materials Horizons* 7(7), **2020**, 1759-1772.
- [157] Sypniewska, M.; Szczesny, R.; Popielarski, P.; Strzalkowski, K.; Derkowska-Zielinska, B. Structural, morphological and photoluminescent properties of annealed ZnO thin layers obtained by the rapid sol-gel spin-coating method. *Opto-Electronics Review*, 28(4), **2020**, 182-190.

[158] Taufiq, A.; Ulya, H. N.; Utomo, J.; Hidayat, N.; Susanto, H.; Mufti, N.; Soontaranon, S. Structural, optical, and antifungal characters of zinc oxide nanoparticles prepared by sol-gel method, In *Journal of Physics: Conference Series* 1093(1),2018, 012001.

Dorobek naukowy

mgr Małgorzata Sypniewska

Artykuły naukowe:

1. M. Sypniewska, M. Pokladko-Kowar, E. Gondek, A. Apostoluk, P. Kamedulski, V. Smokal, P. Song, J. Liu, R. Szczęsny, B. Derkowska-Zielińska
Organic LEDs Based on Bis(8-hydroxyquinoline) Zinc Derivatives with a Styryl Group
Molecules **28**, 7435, 2023, DOI: 10.3390/molecules28217435
2. M. Sypniewska, M. Pokladko-Kowar, A. Kaczmarek-Kędziera, I. E. Brumboiu, V. Figà, A. Apostoluk, P. Song, J. Liu, R. Szczęsny, E. Gondek, B. Derkowska-Zielińska
Tris (8-hydroxyquinoline) aluminium in a polymer matrix as an active layer for green OLED applications
Opto-Electronics Review **31**, e146105, 2023, DOI: 10.24425/opelre.2023.146105
3. M. Sypniewska, R. Szczęsny, L. Skowroński, P. Kamedulski, E. Gondek, A. Apostoluk, B. Derkowska-Zielińska
Optical and morphological properties of ZnO and Alq₃ incorporated polymeric thin layers fabricated by the dip-coating method
Applied Nanoscience **13**, 4903-4912, 2023, DOI: 10.1007/s13204-022-02647-8
4. M. Sypniewska, A. Kaczmarek-Kędziera, A. Apostoluk, V. Smokal, A. Krupka, R. Szczęsny, B. Derkowska-Zielińska,

Spectroscopic Studies of Styrylquinoline Copolymers with Different Substituents

Polymers **14(19)**, 4040, 2022, DOI: 10.3390/polym14194040

5. B. Derkowska-Zielińska, A. Kaczmarek-Kędziera, M. Sypniewska, D. Chomicki, R. Szczęsny, L. Skowroński, V. Figà, O. Krupka

Distance Effects of Phenylpiperazine-Containing Methacrylic Polymers on Optical and Structural Properties

The Journal of Physical Chemistry B **125**, 10629-10638, 2021, DOI:

10.1021/acs.jpcc.1c05654

6. M. Sypniewska, R. Szczęsny, P. Popielarski, K. Strzałkowski, B. Derkowska-Zielińska

Structural, morphological and photoluminescent properties of annealed ZnO thin layers obtained by the rapid sol-gel spin-coating method

Opto-Electronic Review **28**, 182-190, 2020, DOI: 10.24425/opelre.2020.134460

7. P. Popielarski, L. Mosińska, W. Bala, K. Paprocki, Yu Zorenko, T. Zorenko, M. Sypniewska

Persistent photoconductivity in ZnO thin films grown on Si substrate by spin coating method

Optical Materials **97**, 109343-1-109343-7, 2019, DOI:

1016/j.optmat.2019.109343

8. B. Derkowska-Zielińska, L. Skowroński, M. Sypniewska, D. Chomicki, V. Smokal, O. Kharchenko, M. Naparty, O. Krupka

Functionalized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical application

Optical Materials **85**, 391-398, 2018, DOI: 10.1016/j.optmat.2018.09.008

9. M. Sypniewska, L. Skowroński, P. Popielarski, I. Savchenko, O. Krupka, V. Smokal, B. Derkowska-Zielińska
Synthesis and optical properties of poly[4-methacryloxy-(4'-carboxy)-azobenzene]
Molecular Crystals and Liquid Crystals **672**, 178-185, 2018, DOI: 10.1080/15421406.2018.1542106

Konferencje naukowe:

1. XVIth International Conference of Molecular Spectroscopy, Szczawnica, Polska (11-14.09.2022) - **prezentacja ustna**
Thin layers of tris(8-hydroquinoline) aluminum in a polymer matrix as materials for electroluminescent applications
M. Sypniewska, E. Gondek, M. Pokladko-Kowar, A. Kaczmarek-Kędziera, I. Brumboiu, A. Apostoluk, V. Figà, B. Ośmiałowski, R. Szczęsny, B. Derkowska-Zielińska
2. 10th jubilee International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials NANO 2022, Ukraina (25-27.08.2022) (online)- **prezentacja ustna**
Influence of the conductive polymer matrix on the structural and optical properties of metalloquinolates and their derivatives
M. Sypniewska, E. Gondek, M. Pokladko-Kowar, A. Kaczmarek-Kędziera, A. Apostoluk, V. Smokal, R. Szczęsny, B. Derkowska-Zielińska
3. OPTO 2022, Warszawa, Polska (18-21.07.2022) – **plakat**
Optical properties of styrylquinoline containing copolymers with different substituents
M. Sypniewska, V. Smokal, A. Apostoluk, R. Szczęsny, B. Derkowska-Zielińska

4. 6th International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2021), Lwów, Ukraina (28.09-2.10.2021)- **prezentacja ustna**
Optical and Structural Properties of ZnO:Alq₃ Thin Layers Dispersed in Various Polymer Matrices
M. Sypniewska, R. Szczęsny, L. Skowroński and B. Derkowska-Zielińska

5. XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie – Toruń, Polska (20-22.09.2021) – **prezentacja ustna**
Badanie właściwości fotofizycznych cienkich warstw ZnO/polimer
M. Sypniewska, R. Szczęsny, Ł. Skowroński, B. Derkowska-Zielińska

6. 9th International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” NANO-2021, Lwów, Ukraina (25-27.08.2021)- **plakat**
Influence of the various conductive polymer matrices on the structural and optical properties of Alq₃ layers
M. Sypniewska, R. Szczęsny, L. Skowroński, E. Gondek, M. Pokladko-Kowar, B. Derkowska-Zielińska

7. PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference “PANIC”, Wrocław, Polska (26.05.2021) (online)- **plakat**
Optical and morphological properties of PVP, PMMA and PBMA thin films
M. Sypniewska, L. Skowroński, R. Szczęsny, B. Derkowska-Zielińska

8. OPTO 2020, Gdańsk, Polska (1-4.07.2020) (online) – **plakat**
Optical properties of Alq₃ thin layers prepared by dip-coating method
M. Sypniewska, R. Szczęsny, B. Derkowska-Zielińska

9. 3rd International Conference on Physical Chemistry & Functional Materials - PCFM 2020, Battalgazi/Malatya, Turcja (22-24.09.2020) (online)- **prezentacja ustna**
Influence of annealing treatment on structural, morphological and photoluminescent properties of ZnO thin layers obtained by sol-gel spin-coating method
M. Sypniewska, R. Szczęsny, P. Popielarski, B. Derkowska- Zielińska
10. 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials", Lwów, Ukraina (27-30.08.2019) – **prezentacja ustna**
Influence of annealing temperature on optical properties of zinc oxide thin films deposited by spin coating method
M. Sypniewska, R. Szczęsny, A. Ścigała, B. Derkowska-Zielińska
11. OPTO 2019, Toruń, Polska (23-27.07.2019) – **plakat**
Infrared characterization of methacrylic polymers based on 1-(4-Nitrophenyl) piperazine
M. Sypniewska, R. Szczęsny, V. Smokal, O. Krupka, B. Derkowska-Zielińska
12. 11th International Conference Electronic processes in organic and inorganic materials (ICEPOM-11), Ivano-Frankivsk, Ukraine (21-25.05.2018)– **plakat**
Synthesis and optical properties of poly[4-methacryloxy-(4'-carboxy)-azobenzene]
M. Sypniewska, L. Skowroński, I. Savchenko, O. Krupka, V. Smokal, B. Derkowska-Zielińska

Staże naukowe:

1. **1.07-1.08. 2023** - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), Lyon, Francja, Staż naukowy finansowany przez projekt NAWA- Polonium.
2. **1.06-30.06.2023** - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), Lyon, Francja, Staż naukowy finansowany przez projekt Mobilności dla Doktorantów.
3. **13-17.03.2023** - Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Politechnika Krakowska, Kraków, Polska
4. **30.10.2022-3.01.2023** - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), Lyon, Francja, Staż naukowy finansowany przez projekt NAWA- Polonium.
5. **24.02-13.06.2022** - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), Lyon, Francja, Staż naukowy finansowany przez projekt POWER – Interdyscyplinarna Szkoła Doktorska “Academia Copernicana”.
6. **3-23.02.2022** - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), Lyon, Francja, Staż naukowy finansowany z projektu PROM: Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej.
7. **14-26.06.2021** - Taras Shevchenko National University, Kijów, Ukraina, Staż w ramach realizacji projektu Grant4NCU Students: Synthesis and photo-physical properties of hybrid organic - inorganic compounds containing metalloquinolates with styryl fragment.
8. **27.05-9.06.2019** - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), Lyon, Francja Staż naukowy finansowany z projektu PROM: Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej.

Projekty i granty:

1. **2022-2023**- wykonawca projektu NAWA PHC Polonium
2. **2021**- Grant4NCU Students, 90-SIDUB.6102.76.2021.G4NCUS1 pt. „Synthesis and photo-physical properties of hybrid organic – inorganic compounds containing metalloquinolates with styryl fragment”.