

P13

**Ewa GONDEK^a, Jerzy SANETRA^a, Andrzej DANIEL^b, Anna WISŁA^b
i Paweł SZLACHCIC^b**

^a Politechnika Krakowska, ul Podchorążych 1, 30-084 Kraków

^b Akademia Rolnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków

Nowe luminofory w diodach elektroluminescencyjnych

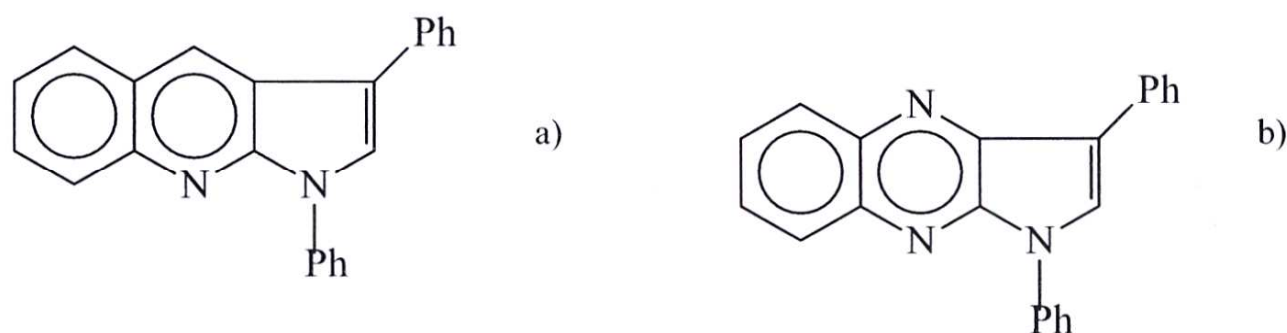
Streszczenie

Począwszy od pierwszej pracy Tanga [1], opublikowanej pod koniec lat osiemdziesiątych obserwuje się lawinowy wzrost zainteresowania zastosowaniem w urządzeniach elektroluminescencyjnych materiałów organicznych małowcząsteczkowych i polimerów. Trwają poszukiwania wydajnych materiałów organicznych emitujących światło niebieskie, zielone i czerwone. Dobrymi emiterami światła niebieskiego są związki z grupy 1H-pirazolo[3,4-b]chinolin (PAQ), natomiast zielonego są związki z grupy 1H-pirazolo[3,4-b]chinoksalin (PAQX) (rys. 1a, 1b). Związki te wykazują silną fluorescencję zarówno w roztworach jak i w postaci ciała stałego co dało podstawy do badania tych układów w kontekście użycia ich jako emiterów światła niebieskiego i zielonego w diodach elektroluminescencyjnych [2, 3, 4].

Materialy

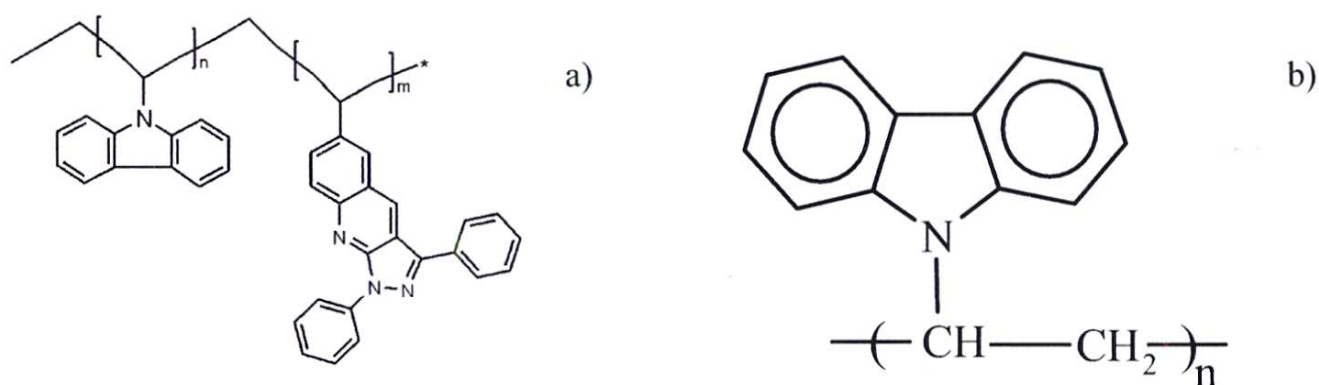
Pierwsza PAQ została zsyntetyzowana w roku 1928 [5] przez T. Tomasika i jego współpracowników. Przez długie lata związki te nie wzbudzały zainteresowania, dopiero w roku 1994 zauważono, że wykazują silną fluorescencję zarówno w roztworach jak i w postaci ciała stałego. Przyczyniło się to do badania tych układów jako materiałów elektroluminescencyjnych, które można wykorzystać w diodach i wyświetlaczach organicznych [6, 7].

PAQ oraz PAQX (rys. 1a, 1b) są związkami niskocząsteczkowymi, które ulegają krystalizacji pod wpływem przyłożonego napięcia, co powoduje obniżenie natężenia elektroluminescencji i fotoluminescencji. Związki te mogą być użyte do budowy diod elektroluminescencyjnych w warstwach optycznie czynnych na dwa sposoby: przez utworzenie kopolimeru lub przez sporządzenie jednorodnych mieszanin z polimerami o dobrym przewodnictwie dziurowym i dobrych możliwościach tworzenia cienkich warstw.



Rys. 1. Struktura chemiczna: a) PAQ, b) PAQX

W celu porównania właściwości fizykochemicznych i elektroluminescencyjnych monomerów i kopolimerów wykonano kopolimer 9-winylokarbazolu z 1,3-difenylo-6-etenylo-1H-pirazolo[3,4-b]chinoliny (PAQK) (rys. 2a). Stężenie monomerów zarówno w mieszaninie jak i kopolimerze dobrane było tak, aby na każdy mer polimeru (poli(N-winylokarbazol), PVK (rys. 2b)) przypadła 0.01 cząsteczki luminoforu.



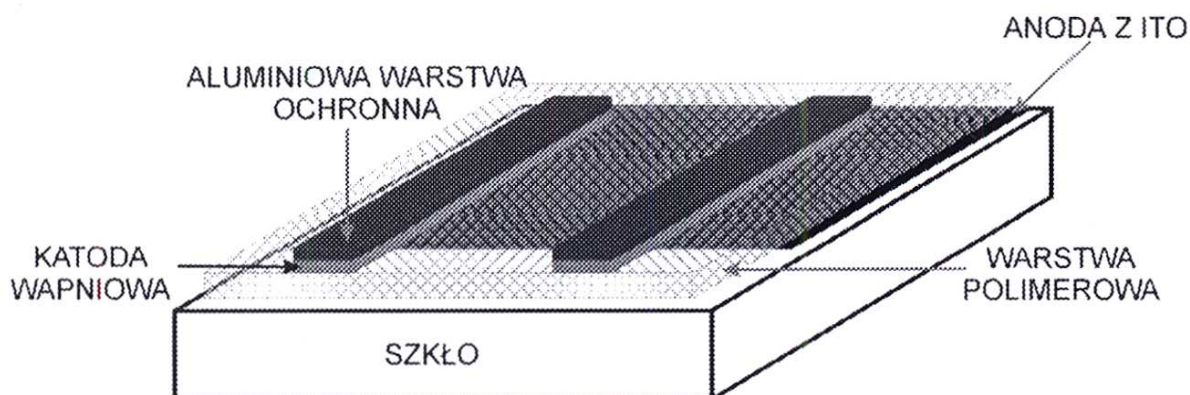
Rys. 2. Struktura chemiczna: a) PAQK, b) PVK

PVK jest jednym z najwcześniej stosowanych polimerów w konstrukcji polimerowych diod świecących. Ekscymerowy charakter emisji światła w tym polimerze jest jednak przyczyną niskiej wydajności elektroluminescencji. Jednocześnie jego inne właściwości fizyczne (np. dziurowy charakter przewodnictwa, duża odległość pomiędzy poziomami HOMO i LUMO) są przyczyną, dla której polimer ten jest ciągle wykorzystywany w konstrukcji diod organicznych. Najprostszym sposobem wykorzystania korzystnych cech PVK w zjawisku elektroluminescencji jest wykorzystanie go jako warstwy wspomagającej transport dziur w strukturach wielowarstwowych, bądź jako matrycy polimerowej, w której znajdują się związki makromolekularne o dużej wydajności fotoluminescencji.

Główną zaletą materiałów organicznych jest stosunkowo niski koszt produkcji i łatwość chemicznej obróbki.

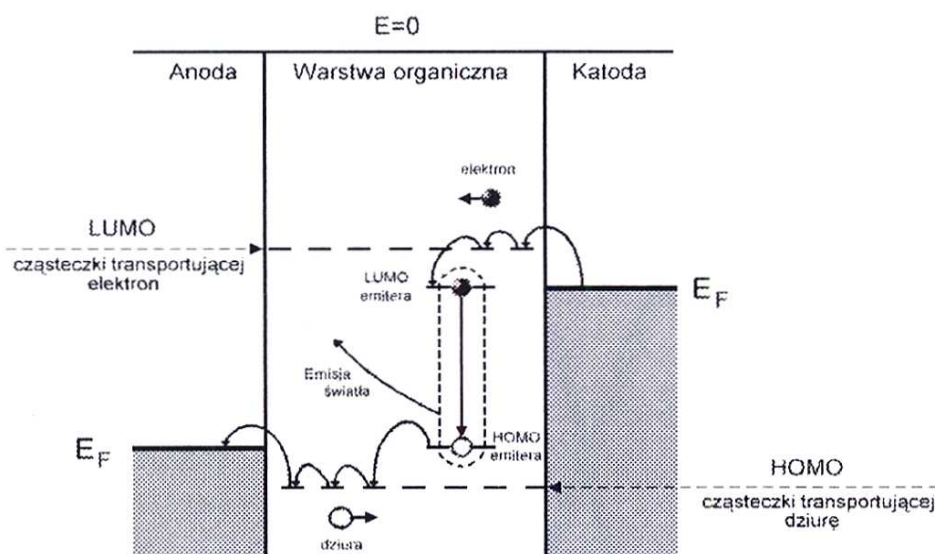
Eksperyment

Do badań elektroluminescencji użyto struktur typu szkło/ITO/polimer/Ca/Al (rys. 3). ITO (Indium Tin Oxide) pełni rolę elektrody wstrzykującej dziury, natomiast elektroda aluminiowo-wapniowa wstrzykuje elektrony.



Rys. 3. Schemat budowy polimerowej diody świecącej

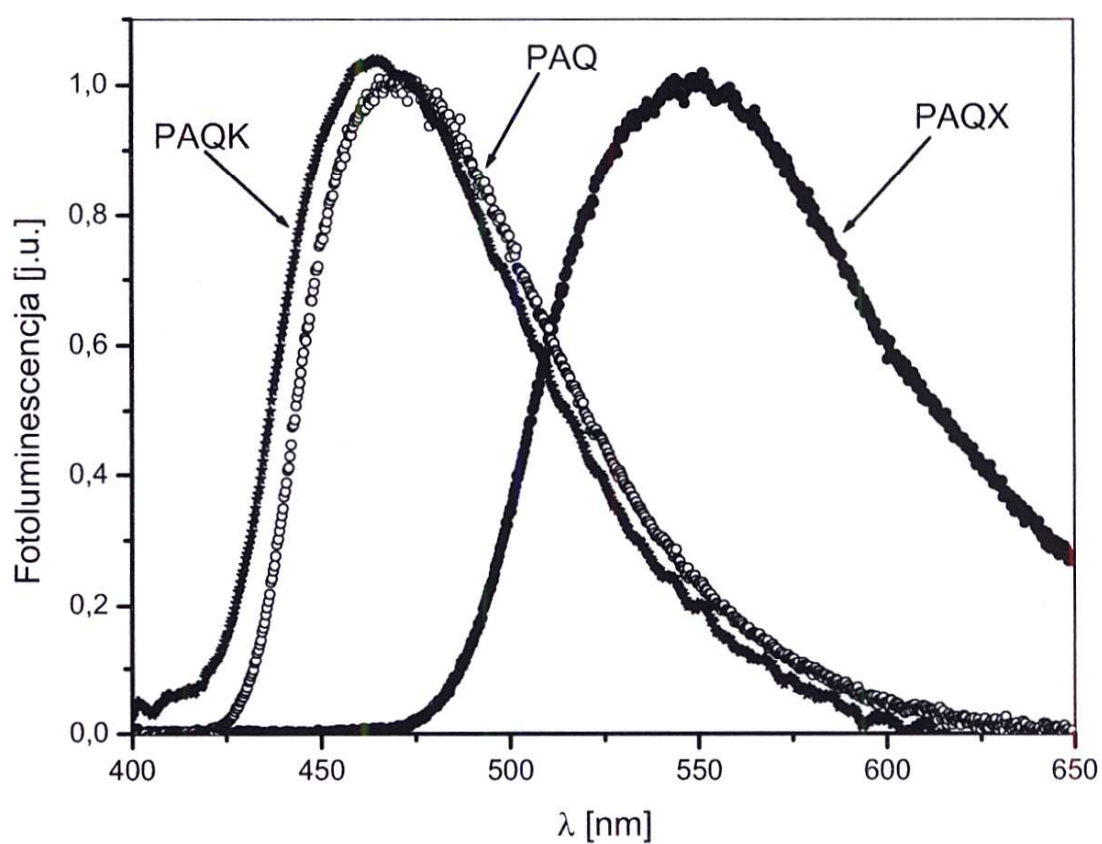
Elektron i dziura po spotkaniu się anihilują i wyzwolona w tym akcie energia powoduje przeniesienie cząsteczki emitera do jej najniższego stanu wzbudzonego. Powrót emitera do stanu podstawowego zachodzi z emisją fotonu. Proces ten schematycznie przedstawiono (rys. 4).



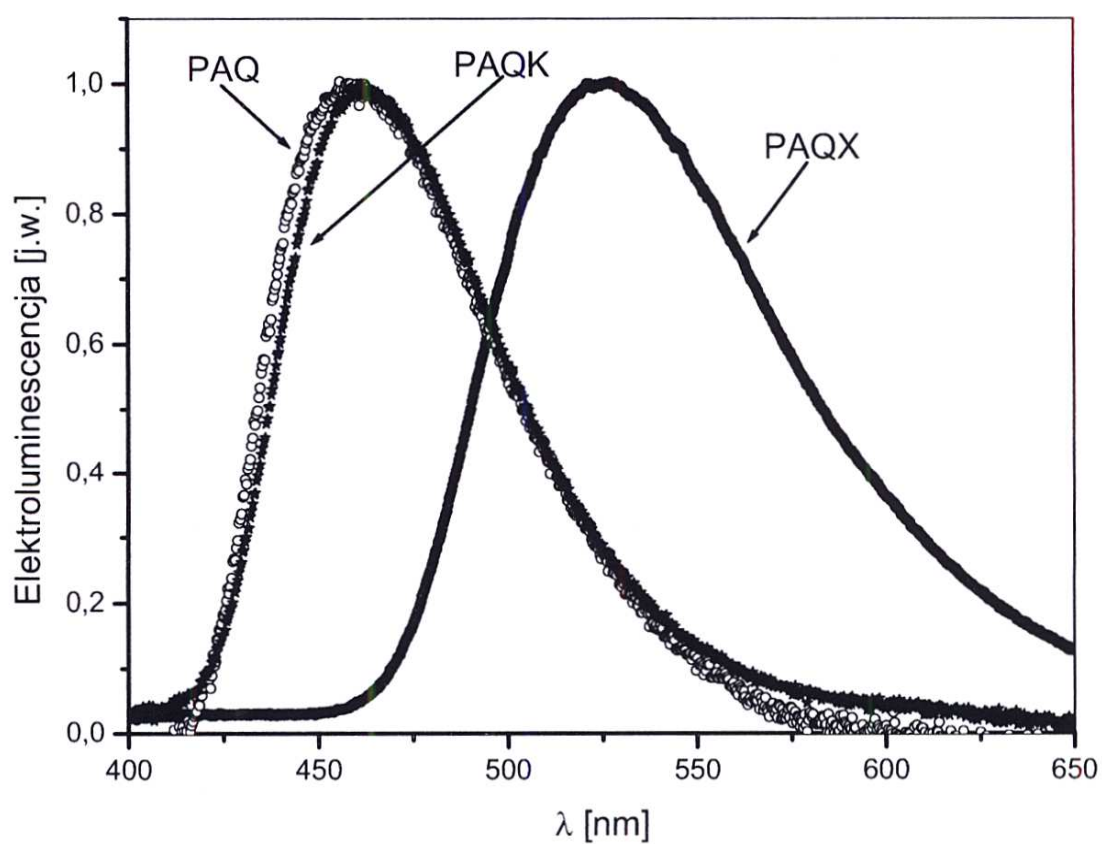
Rys. 4. Zasada działania polimerowej diody elektroluminescencyjnej [8]

Wyniki pomiarów i ich dyskusja

Widma fotoluminescencyjne (rys. 5) dla tych materiałów zostały zarejestrowane przy pomocy spektrometru Oriol Multispec dla światła wzbudzającego o długości fali $\lambda_{ex} = 340$ nm, natomiast widma elektroluminescencyjne zostały zarejestrowane za pomocą tego samego spektrometru w temperaturze pokojowej (rys. 6.).



Rys. 5. Widma fotoluminescencyjne dla badanych materiałów



Rys. 6. Widma elektroluminescencyjne dla badanych materiałów

Zmiany położenia maksimum fotoluminescencji, elektroluminescencji oraz wydajność kwantową elektroluminescencji dla badanych materiałów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fotoluminescencyjne i elektroluminescencyjne badanych materiałów

Material	Położenie maksimum fotoluminescencji [nm]	Położenie maksimum elektroluminescencji [nm]	Wydajność kwantowa elektroluminescencji [%]
PAQ	470	458	0,13
PAQX	548	526	0,14
PAQK	464	462	0,20

Maksima elektroluminescencji dla diody z PAQ przypada na 458 nm. Wprowadzenie azotu w pozycję 4 przesuwa maksimum elektroluminescencji do 526 nm (PAQX). Tak więc niewielka zmiana w strukturze chemicznej molekuly wnosi istotną zmianę w widmie elektroluminescencyjnym i fotoluminescencyjnym. Widma fotoluminescencyjne i elektroluminescencyjne monomeru oraz jego kopolimeru są prawie takie same. Kopolimeryzacja powoduje, że otrzymany układ jest stabilny i cząsteczka pirazolochinoliny nie może się w nim poruszać. Wydajność kwantowa elektroluminescencji uzyskana dla kopolimerów jest większa niż dla mieszanin.

Praca była częściowo finansowana z grantu numer 4 T11B 074 26.

Literatura

1. Tang C.W., Van Slyke S.A., *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
2. Gondek E., Sanetra J., Armatys P., Nizioł J., Danel A., Chaczatrian K., *Polimery*, **49**, 3 (2004).
3. Nizioł J., Danel A., Gondek E., Armatys P., Sanetra J., Boiteux G., *Macromol. Symp.* **212**, 473 – 478 (2004).
4. Tao Y., Balasubramaniam E., Danel A., Wisła A., Tomasik P., *J. Mater. Chem.* **11**, 768 – 772 (2001).
5. Musierowicz A., Niementowski S., Tomasik Z., *Rocz. Chem.* **8** 325 (1928).
6. Tao T., *Synthetic Metals* **127**, 175 (2002).
7. Tao Y.T., *Chem. Mater.* **4**, 13, (2001).
8. Kalinowski J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 179 – 250 (1999).