



The author of the PhD dissertation: Wojciech Mróz
Scientific discipline: physics

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Title of PhD dissertation: Photophysical processes in the selected white organic light-emitting diodes

Title of PhD dissertation (in Polish): Procesy fotofizyczne w wybranych organicznych białych diodach elektroluminescencyjnych

Supervisor <i>signature</i>	Second supervisor <i>signature</i>
dr hab. inż. Waldemar Stampor, prof. nadzw. PG	
Auxiliary supervisor <i>signature</i>	Cosupervisor <i>signature</i>
	Ph.D. Chiara Botta

Gdańsk, year 2017

Streszczenie rozprawy

W niniejszej pracy omówiono procesy fotofizyczne w wybranych organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED) emitujących światło białe (WOLED). Diody tego typu są trudne do skonstruowania z powodu konieczności uwzględnienia wielu procesów w nich zachodzących, jak wstrzykiwanie i transport ładunków obydwu znaków, procesy transferu energii i pułapkowania ładunków oraz zjawiska odpowiedzialne za spadek wydajności emisji.

Rozprawa została podzielona na dwie główne części. Pierwsza omawia krótko historię elektroluminescencji w materiałach organicznych, poziom zaawansowania organicznych źródeł światła dostępnych komercyjnie, cel i zakres pracy, zjawiska fizyczne w organicznych układach molekularnych, typy architektur używanych w OLEDach, rodzaje WOLEDów wraz z przykładami z literatury oraz opis parametrów charakteryzujących diody elektroluminescencyjne.

Druga część, oparta głównie na moich własnych badaniach, przedstawia zastosowane materiały, przygotowanie próbek, układy pomiarowe i wyniki eksperymentalne podzielone na trzy podrozdziały.

W pierwszym opisanym wytwarzaniu światła białego przy pomocy różnych generacji dendronów z antenami pirenowymi jako donorami energii i pochodną styrylpiridyny jako akceptorem energii. Pokazano, że w roztworze można uzyskać jednocześnie niebieską emisję z monomerów pirenu, emisję zieloną z ich ekscymerów i czerwoną emisję z części akceptorowej dendrona, dając podwaliny dla diod emitujących światło białe z pojedynczym emiterem. Mieszanina w odpowiednich proporcjach molekuł dendrona i części donorowej dendrona, umieszczona w bimolekularnej matrycy, uzyskała maksymalną zewnętrzną wydajność kwantową $\eta_{\text{ext}} = 0.05\%$, temperaturę barwną (CCT) = 4260 K oraz koordynaty chromatyczne ($x = 0.36$, $y = 0.34$), odpowiadające zrównoważonej energetycznie bieli.

W drugim podrozdziale opisano tetrakis β -diketonowe kompleksy terbu i europu użyte, odpowiednio, jako zielony i czerwony emiter. Zostały zcharakteryzowane własności fotofizyczne kompleksów a następnie przetestowano je w monochromatycznych diodach elektroluminescencyjnych. Następnie kompleksy wymieszano i umieszczono w bipolarnej matrycy, tworząc WOLED z niebieską emisją pochodzącą z matrycy. Dioda ta uzyskała maksymalną zewnętrzną wydajność kwantową na poziomie 0.01%, koordynaty chromatyczne dla 14V ($x = 0.33$, $y = 0.38$), CCT = 5460K oraz współczynnik oddawania barw (CRI) = 81, zapewniając naturalne światło z dobrym odwzorowaniem kolorów.

W rozprawie zawarto również opis kinetyki transferu energii z materiałów tworzących matrycę WOLEDA do kompleksu europu. Model zawiera dyfuzję ekscytonu w matrycy poprzedzającą transfer energii do akceptora. Na tej podstawie zostały wyznaczone współczynniki dyfuzji ekscytonów singletowych dla materiałów tworzących matrycę oraz ich długości drogi dyfuzji.

Trzeci podrozdział przedstawia zastosowanie organicznych kompleksów platyny emitujących z monomerów i ekscymerów. Zostały zmierzone własności fotofizyczne kompleksów a następnie przetestowano je w jedno i dwuwarstwowych diodach emitujących na zielono. Dla najwydajniejszej diody omówiono mechanizmy odpowiedzialne za zmniejszenie zewnętrznej wydajności kwantowej i wyniki eksperymentalne porównano z modelami teoretycznymi (anihilacja tryplet-tryplet, anihilacja tryplet-polaron, dysocjacja par ładunków wywołana zewnętrznym polem elektrycznym). Na tej podstawie wyznaczono bimolekularną stałą anihilacji dla oddziaływania tryplet-tryplet, zidentyfikowanego jako główna przyczyna zmniejszenia zewnętrznej wydajności kwantowej wraz ze zwiększaniem gęstości prądu. W końcu została zbudowana i obmierzona dwuwarstwowa dioda emitująca światło białe wykorzystująca emisję z monomerów

i ekscymerów kompleksu platyny (odpowiednio emisja zielona i czerwona) w górnej warstwie i emisję niebieską z dolnej. Widmo elektroluminescencji opisują koordynaty chromatyczne ($x = 0.28$, $y = 0.35$), CCT wynosi 8145 K, CRI jest równe 74 oraz $\eta_{\text{ext}} \approx 4 \cdot 10^{-4}\%$.

Rozprawa kończy się podsumowaniem i wnioskami, dwoma dodatkami i spisem literatury. W dodatku A objaśniono obliczanie współczynnika oddawania barw a w dodatku B wyprowadzono wzory na parametry opisujące wydajności diod.

Publikacje ściśle powiązane z rozprawą

1. **Wojciech Mróz**, Chiara Botta, Umberto Giovanella, Ester Rossi, Alessia Colombo, Claudia Dragonetti, Dominique Roberto, Renato Ugo, Adriana Valore, J. A. Gareth Williams "Cyclometallated platinum(II) complexes of 1.3-di(2-pyridyl) benzenes for solution-processable WOLEDs exploiting monomer and excimer phosphorescence" **J. Mater. Chem.** 21 (2011) 8653
2. Umberto Giovanella, **Wojciech Mróz**, Paolo Foggi, Pierangelo Fabbrizzi, Stefano Cicchi, Chiara Botta „Multi-colour electroluminescence of dendronic antennae containing pyrenes as light harvesters" **ChemPhysChem** 11 (2010) 683
3. Jakub Mężyk, **Wojciech Mróz**, Agnieszka Mech, Umberto Giovanella, Francesco Meinardi, Chiara Botta, Barbara Vercelli, Riccardo Tubino, "Diffusion-mediated resonant energy transfer in lanthanide-based polymer white light emitting diodes" **Phys. Chem. Chem. Phys.** 11 (2009) 10152

Pozostałe publikacje autora

1. Giorgio Grisci, **Wojciech Mróz**, Marinella Catellani, Erika Kozma, Francesco Galeotti "Off-on fluorescence response of a cysteine-based perylene diimide for mercury detection in water" **Chemistry Select**, 1 (2016) 3033
2. Erika Kozma, **Wojciech Mróz**, Francesca Villafiorita-Monteleone, Francesco Galeotti, Marinella Catellani, Chiara Botta "Perylene diimide derivatives as red and deep red-emitters for fully solution processable OLEDs" **RSC Advances** 6 (2016) 61175
3. Giorgio Grisci, Erika Kozma, **Wojciech Mróz**, Katuscia Pagano, Laura Ragona, Francesco Galeotti "Self-assembly of a water soluble perylene and surfactant into fluorescent supramolecular ensembles sensitive to acetylcholinesterase activity" **RSC Advances** 6 (2016) 64374
4. **Wojciech Mróz**, Marina Babushkina, Natalia Kushakova, Aleksei Kovalev, Olga Antonova, Vladislav Kaplin, Mariacecilia Pasini, Francesco Galeotti, Silvia Destri, Umberto Giovanella, Irina Khotina "Hyperbranched 3D oligophenylenes for blue electroluminescence" **Mendeleev Comm.** 26 (2016) 347
5. Francesco Galeotti, **Wojciech Mróz**, Marinella Catellani, Bogmila Kutrzeba-Kotowska, Erika Kozma „Tailorable perylene-loaded fluorescent nanostructures: a multifaceted approach enabling application in white hybrid LEDs" **J. Mater. Chem. C** 4 (2016) 5407

6. Sagar Kesarkar, **Wojciech Mróz**, Marta Penconi, Mariacecilia Pasini, Silvia Destri, Patrizia R. Mussini, Clara Baldoli, Umberto Giovanella, Alberto Bossi "NIR-emitting Ir(III) complexes with heteroaromatic β -diketonate ancillary ligands for efficient solution processed OLEDs: structure-property correlations" **Angewandte Chemie Int. Ed.** 55 (2016) 2714
7. Erika Kozma, Giorgio Grisci, **Wojciech Mróz**, Marinella Catellani, Anita Eckstein-Andicsovà, Katuscia Pagano, Francesco Galeotti "Water-soluble aminoacid functionalized perylene diimides: the effect of aggregation on the optical properties in organic and aqueous media" **Dyes and Pigments** 125 (2016) 201
8. Andrea Cappelli, Vincenzo Razzano, Giuseppe Fabio, Marco Paolino, Giorgio Grisci, Germano Giuliani, Alessandro Donati, Raniero Mendichi, **Wojciech Mróz**, Francesca Villafiorita-Monteleone, Chiara Botta "Side chain engineering in π -stacked polybenzofulvene derivatives bearing electron-rich chromophores for OLED applications" **RSC Advances** 5 (2015) 101377
9. Andrea Capelli, Vincenzo Razzano, Marco Paolino, Giorgio Grisci, Germano Giuliani, Alessandro Donati, Roberto Mendichi, Filippo Samperi, Salvatore Battiato, Antonella Boccia, Andrea Mura, Giovanni Bongiovanni, **Wojciech Mróz**, Chiara Botta "Bithiophene-based polybenzofulvene derivatives with high stacking and hole mobility" **Polymer Chemistry** 6 (2015) 7355
10. **Wojciech Mróz**, Roberta Ragni, Francesco Galeotti, Ernesto Mesto, Chiara Botta, Luisa De Cola, Gianluca Maria Farinola, Umberto Giovanella "Influence of electronic and steric effects of substituted ligands coordinated to Ir(III) complexes on the solution processed OLED properties" **J. Mater. Chem. C** 3 (2015) 7506
11. Giorgio Grisci, **Wojciech Mróz**, Umberto Giovanella, Katuscia Pagano, William Porzio, Laura Ragona, Filippo Samperi, Simona Tomaselli, Francesco Galeotti, Silvia Destria "Acetylcholinesterase-induced fluorescence turn-off of an oligothiophene-grafted quartz surface sensitive to myristoylcholine" **J. Mater. Chem. B** 3 (2015) 4892
12. Francesco Galeotti, Erika Kozma, **Wojciech Mróz**, Bogumila Kutrzeba-Kotowska "Single-step shaping of fluorescent polymer beads by reverse breath figures approach" **RSC Advances** 5 (2015) 36315
13. Erika Kozma, **Wojciech Mróz**, Francesco Galeotti "A polystyrene bearing perylene diimide pendants with enhanced solid state emission for white hybrid light-emitting diodes" **Dyes and Pigments** 114 (2015) 138
14. **Wojciech Mróz**, Francesca Villafiorita-Monteleone, Mariacecilia Pasini, Giorgio Grisci, Marco Paolino, Vincenzo Razzano, Andrea Cappelli, and Chiara Botta " π -Stacked polybenzofulvene derivatives as hosts for yellow and red emitting OLEDs" **Mater. Lett.** 142 (2015) 197

15. Umberto Giovannella, Giuseppe Leone, Francesco Galeotti, **Wojciech Mróz**, Francesco Meinardi, Chiara Botta "FRET-assisted deep-blue electroluminescence in intercalated polymer hybrids" **Chem. Mater.** 26 (2014) 4572
16. Enrico Marchi, Mirko Locritani, Massimo Baroncini, Giacomo Bergamini, Riccardo Sinisi, Magda Monari, Chiara Botta, **Wojciech Mróz**, Marco Bandini, Paola Ceroni, Vincenzo Balzani "Blue and highly emitting [Ir(IV)] complexes by an efficient photoreaction of yellow luminescent [Ir(III)] complexes" **J. Mater. Chem. C** 2 (2014) 4461
17. Fabio Cucinotta, Aurélie Guenet, Claudia Bizzarri, **Wojciech Mróz**, Chiara Botta, Begoña Miliàn-Medina, Johannes Gierschner, Luisa De Cola "Energy transfer at the zeolite L boundaries: towards photo- and electroresponsive materials" **ChemPlusChem** 79 (2014) 45
18. **Wojciech Mróz**, Karol Falkowski, Maciej Miśnik, Ester Rossi, Marcella Balordi, Waldemar Stampor "Electromodulation of monomer and excimer phosphorescence in vacuum-evaporated films of platinum (II) complexes of 1,3-di(2-pyridyl)benzenes" **Org. Electron** 14 (2013) 2880
19. Francesco Galeotti, **Wojciech Mróz**, Guido Scavia, Chiara Botta "Microlens arrays for light extraction enhancement in organic light-emitting diodes: a facile approach" **Org. Electron.** 14 (2013) 212
20. Maciej Miśnik, Karol Falkowski, **Wojciech Mróz**, Waldemar Stampor "Electromodulation of photoluminescence in vacuum-evaporated films of bathocuproine" **Chem. Phys.** 410 (2013) 45
21. Andrea Cappelli, Marco Paolino, Giorgio Grisci, Germano Giuliani, Alessandro Donati, Raniero Mendichi, Antonella Caterina Boccia, Chiara Botta, **Wojciech Mróz**, Filippo Samperi, Andrea Scamporrino, Gianluca Giorni, Salvatore Vomero "Synthesis and characterization of charge-transporting π -stacked polybenzofulvene derivatives" **J. Mater. Chem.** 22 (2012) 9611
22. Francesco Galeotti, **Wojciech Mróz**, Alberto Bolognesi "CdTe nanocrystal assemblies guided by breath figure templates" **Soft Matter** 7 (2011) 3832
23. Alberto Bolognesi, Francesco Galeotti, **Wojciech Mróz**, Valeria Gancheva, Levon Terlemezyan "Towards semiconducting graft copolymers: switching from ATRP to "Click" approach" **Macromol. Chem. Phys.** 211 (2010) 1488
24. **Wojciech Mróz**, Jean Philippe Bombenger, Chiara Botta, Alessio Orbelli Biroli, Maddalena Pizzotti, Filippo De Angelis, Leonardo Belpassi, Riccardo Tubino, Francesco Meinardi "Oligothiophenes nano-organized on a cyclotetrasiloxane scaffold as a model of a silica-bound monolayer: evidence for intramolecular excimer formation" **Chem. Eur. J.** 15 (2009) 12791
25. Waldemar Stampor, **Wojciech Mróz**, "Electroabsorption in triphenylamine-based hole-transporting materials for organic light-emitting diodes" **Chem. Phys.** 331 (2007) 261