

Streszczenie

Luminescencja związków organicznych spowodowana jest przejściami elektronów ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. Emisja może być związana z przejściem promienistym oraz przejściem bezpromienistym, będącym jednym z najczęstszych bezpromienistych rozpadów rozpraszania energii cieplnej. Procesy deaktywacji promienistej mogą wiązać się z emisją światła i najczęściej mogą być określone przez proces fluorescencji oraz fosforescencji. Mechanizm fluorescencji jest oparty o przejście ze stanu singletowego wzbudzonego do stanu singletowego podstawowego, natomiast fosforescencja łączy się głównie z przejściami w stanach trypletowych. Ze względu na naturę spinową singletu oraz trypletów, przejścia pomiędzy stanami trypletowymi i singletowymi są uznane za wzbronione, z tego względu prawdopodobieństwo ich wystąpienia jest niskie i tworzą one dłuższe ścieżki emisji, i tak emisje pochodzące ze stanów trypletowych są znane z długotrwałej emisji.

Rekombinacja ładunków w organicznych diodach świecących produkują stany wzbudzone singletowe i trypletowe w stosunku 1:3, co ogranicza wewnętrzną wydajność kwantową urządzeń OLED do 25%, wskutek czego większość energii z ekscytacji jest marnotrawiona (stany wzbudzone trypletowe). Jednakże, jeśli różnica energii między stanami wzbudzonymi singletowymi i trypletowymi jest wystarczająco mała, to wtedy oddziaływania między nimi mogą poprawić wydajność OLEDów poprzez wykorzystanie stanów wzbudzonych trypletowych. Pochodząca z tego zjawiska termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (TADF) wykorzystuje niską przerwę energetyczną między stanami singletowymi i trypletowymi, by móc osiągnąć teoretycznie do 100% wewnętrznej wydajności kwantowej.

Najczęściej stosowanym sposobem na uzyskanie niskiej przerwy między stanami singletowymi i trypletowymi jest przygotowanie struktur donorowo-akceptorowych, gdzie ugrupowania donorowe i akceptorowe nie są silnie związane powodując, że orbitale graniczne w minimalnym stopniu nakładają się na siebie. Absorpcja energii w systemach donorowo-akceptorowych powoduje transfer gęstości elektronowej z części donorowej do akceptorowej. Taki proces nazywany jest przejściem z przeniesieniem ładunku (CT). Przez dalszą analizę parametrów fotofizycznych, poziomów energetycznych ekscytonów, procesów CT, mechanizmów emisji i nie tylko, możliwe jest lepsze zrozumienie mechanizmu TADF do uzyskania bardziej wydajnych urządzeń świecących.

Praca jest podzielona na cztery części wynikowe, odnoszące się do międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych przejść CT systemów donorowo-akceptorowych, by lepiej zrozumieć i kontrolować emisję TADF. Pomiary elektrochemiczne pozwoliły na określenie potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego, co wiąże się z poziomami najwyższego zajętego orbitalu molekularnego (HOMO) oraz najniższego wolnego orbitalu molekularnego (LUMO). Połączone pomiary spektroskopowe oraz elektrochemiczne umożliwiły badanie tworzenia nośnika ładunku podczas procesów utlenienia i redukcji poprzez obserwację zmian spektralnych podczas zmiany przykładanego potencjału, co pozwala także na określenie stabilności elektrochemicznej oraz sprawdzenie degradacji materiałów. Ponadto, potencjostatyczne pomiary metodą elektronowego rezonansu magnetycznego (EPR) pozwalają na wykrycie obecności paramagnetycznych rodników biorących udział w charakteryzacji procesów powstawania ładunków w strukturach związków. Ostatecznie, badania fotoluminescencyjne wykonane zostały w roztworach i stanie stałym poprzez analizę widm emisji.

Określenie procesu TADF było możliwe przez analizę metodą solwatochromową poprzez porównanie widm emisji związków w rozpuszczalnikach o różnej polarności, porównanie intensywności emisji pomiędzy układem napowietrzonym i odgazowanym oraz spektroskopię czasowo-rozdzielczą używając kamery iCCD zdolnej do wykrycia emisji trwającej około nanosekundy.

Połączenie analizy elektrochemicznej, spektroelektrochemicznej oraz fotofizycznej wszystkich związków opisanych w tej pracy pozwala na lepsze zrozumienie relacji między mechanizmami opóźnionej fluorescencji i strukturami molekularnymi co może być załączkiem do ewolucji technologii OLED.