



دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه

برای دریافت درجه دکترا

فیزیک اتمی و مولکولی

طراحی، ساخت و مشخصه‌یابی دیود نور گسیل نانو ساختاری آلی

استاد راهنما: دکتر عباس بهجت

استاد راهنما: دکتر سید محمدعلی صالحی

استاد مشاور: دکتر غضنفر میرجلیلی

استاد مشاور: دکتر عباس‌علی جعفری

پژوهش و نگارش: مینا نقابی

مهر ماه ۱۳۹۰

تقدیم به

همسر عزیزم که سرشار از پاکی و محبت است.

و پدر و مادر مهربانم

قدردانی

در اینجا بر خود لازم می‌دانم از کلیه کسانی که من را در انجام این رساله یاری و همراهی کرده‌اند، تشکر نمایم و خوشحالم که از آن‌ها یاد گرفته‌م و با آن‌ها کار کردم.

در ابتدا از استادان گرامی

جناب آقای دکتر **عباس بهجت** و جناب آقای دکتر **سید محمد علی صالحی** که به بنده افتخار دادند و راهنمایی این رساله را پذیرفتند، تشکر می‌کنم. دلسوزی، هم‌یاری و پیشنهادات ارزشمند این عزیزان باعث شد تا در انجام دقیق اهداف رساله خود در مسیر درست گام بردارم.

جناب آقای دکتر **غضنفر میرجلیلی** و جناب آقای **عباس علی بعفری** به‌عنوان اساتید مشاور، به خاطر راهنمایی و زحماتی که برای اینجانب کشیدند، تشکر می‌کنم.

جناب آقای دکتر **بلوری زاده**، جناب آقای دکتر **ملکی**، جناب آقای دکتر **حاتمی** و جناب آقای دکتر **شریفیان** به خاطر پذیرش مسئولیت داوری این رساله و زحمات و راهنمایی‌های ایشان قدردانی می‌نمایم.

از تمامی معلمان و استادان بزرگم که در طی سال‌ها تحصیل باعث پیشرفت اینجانب بوده‌اند، سپاس‌گذارم.

همچنین از همراهی و همقدمی **همسرم** که این دوران را تحمل نموده و همواره مشوق اینجانب بوده‌اند و بدون پشتیبانی و راهنمایی ایشان امکان به پایان رساندن این رساله برای اینجانب امری غیر ممکن بود، صمیمانه نهایت تشکر را دارم.

در پایان از **پدر** و **مادر**، **برادر** و **خواهرانم** که همواره مایه دلگرمی من بوده‌اند، عاشقانه تشکر می‌کنم.

چکیده

در سال‌های اخیر، توجه زیادی به وسایل دیودهای نور گسیل آلی چه به‌عنوان روشنایی‌ها و چه به‌عنوان نمایشگرها شده است. با توجه به نقشه راه شرکت‌های پیشرو، پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۲۰ شاهد حضور این وسایل در بازارهای تجاری باشیم. در این راستا فعالیت ما در این رساله بر روی طراحی و ساخت دیودهای نورگسیل آلی متمرکز شد و با توجه به برخی از چالش‌های موجود در تولید این وسایل، تلاش شد تا با تحلیل دقیق ساز و کارهای فیزیکی حاکم بر فرآیند نوردهی این دیودها، ساختارهایی با بازده مناسب معرفی شوند. در این کار نخست به طراحی و ساخت الکترودهای آند شفاف رسانا برپایه‌ی نانوساختارهای سه‌لایه‌ای دی-الکترونیک/فلز/دی‌الکترونیک پرداخته شد تا جایگزین مناسبی برای الکترودهای رایج گران قیمت ITO معرفی شود. آند سه‌لایه‌ای ZnS/Au/ZnS تراگسیل و رسانندگی بالایی از خود نشان داد به‌طوری‌که دیودهای نور زرد ساخته شده بر روی آن‌ها کارایی و درخشایی قابل مقایسه‌ای با دیودهای بر پایه‌ی ITO به‌دست آوردند. سپس تاثیر لایه‌ی سدکننده‌ی BCP بر طیف نورگسیلی دیودهای مورد نظر بررسی شد و طیف نور سفید با مختصات رنگ (۰/۳۱، ۰/۳۲) برای ساختار ITO/PEDOT:PSS/TPD/BCP/Rubrene/BCP/BPhen/LiF/Al به‌دست آمد. در ادامه دیودهای تک‌رنگ نور سبز برپایه‌ی ساختار ترکیبی از مواد TPD و Alq₃ به روش لایه‌نشانی چرخشی ساخته شد و اثر غلظت ماده‌ی پذیرنده‌ی الکترون C₆₀ بر روی بازده دیودها بررسی شد. فرآیند ساخت این دیودها به این روش آسان‌تر و کم‌هزینه‌تر از روش حرارتی است. در پایان دیودهای نور قرمز غیر آلاییده شده بر پایه‌ی ماده‌ی گسیلنده‌ی TPP که در گروه شیمی دانشگاه یزد، سنتز شده بود، ساخته شد. تاثیر لایه‌های میان‌گیر WO₃ و C₆₀ به‌ترتیب در فصل مشترک ITO/HTL و ETL/Cathode و همچنین لایه‌های مختلف انتقال دهنده‌ی الکترون BPhen و Alq₃ بر میزان بازده این دیودها بررسی شد. دیود نور قرمز با ساختار ITO/WO₃/NPB/TPP/BPhen/C₆₀/LiF/Al دارای بیشینه بازده توان و بازده جریان ۴/۰۲ و ۵/۶۷ cd/A بود.

فهرست مطالب

فصل اول	۱
معرفی و تاریخچه‌ی دیودهای نورگسیل آلی	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ تاریخچه‌ی الکترو لومینسانس	۶
فصل دوم	۸
معرفی دیودهای نورگسیل آلی، ساختارها و مفاهیم	۸
۱-۲ معرفی نیم‌رساناهای آلی	۹
۱-۱-۲ ترازهای انرژی و حالت‌های برانگیخته اپتیکی در نیم‌رساناهای آلی	۱۰
۲-۲ ساختار دیودهای نورگسیل آلی	۱۵
۳-۲ مواد به‌کار رفته در ساختار OLEDها	۱۹
۱-۳-۲ مواد آند	۱۹
۲-۳-۲ مواد کاتد	۲۰
۳-۳-۲ مواد تزریق‌کننده حفره	۲۰
۴-۳-۲ مواد فصل‌مشترکی کاتد	۲۲
۵-۳-۲ مواد انتقال‌دهنده حفره	۲۴
۶-۳-۲ مواد انتقال‌دهنده الکترون	۲۶
۷-۳-۲ مواد سد‌کننده حفره و الکترون	۲۸
۸-۳-۲ مواد گسیلنده	۳۰
۴-۲ نورسنجی و رنگ‌سنجی	۳۵
۱-۴-۲ نورسنجی	۳۵
۲-۴-۲ رنگ‌سنجی	۳۹

۲-۵ بازده کوانتومی الکترو لومینسانس و بازده تبدیل توان ۴۴

۲-۵-۱ بازده کوانتومی خارجی و بازده کوانتومی داخلی ۴۶

۲-۵-۲ بازده تبدیل توان ۵۱

فصل سوم ۵۴

فیزیک نیم رساناهای آلی ۵۴

۳-۱-۱ تحرک پذیری در نیم رساناهای آلی ۵۵

۳-۲-۱ حامل های بار در نیم رساناهای آلی: پلارون ها، دام های سطحی و عمیق ۵۸

۳-۳-۱ تماس ها، تزریق ۶۲

۳-۳-۱-۱ تماس ها ۶۵

۳-۳-۲ تزریق حامل بار، جریان های محدود شده به تزریق ۶۸

۳-۳-۳ جریان های محدود شده به بار فضایی ۷۱

۳-۴-۱ انتقال بار در نیم رساناهای آلی نامنظم ۷۸

۳-۴-۱-۱ تئوری جریان های محدود شده به بار فضایی در فیلم های نامنظم ۸۰

۲-۵-۵ مکانیسم های گسیل در دیودهای نور گسیل آلی ۸۳

۳-۵-۱ انواع اکسایتون ها در نیم رساناهای آلی ۸۳

۳-۵-۲ انواع الکترو لومینسانس ۸۵

۳-۵-۳ نور گسیلی از سلول های آلی حجمی ۸۷

۳-۵-۴ الکترو لومینسانس ساختارهای فیلم نازک آلی تک لایه ای ۸۸

۳-۵-۵ دیودهای نور گسیل پلیمری تک لایه ای ۸۹

۳-۵-۶ دیودهای دو و چند لایه ای ۹۰

۳-۵-۷ الکترو لومینسانس باز ترکیبی ۹۲

۳-۵-۸ ماهیت حالت های گسیلنده ۹۶

فصل چهارم ۱۰۲

وسایل، روشها و دستگاه‌های اندازه‌گیری.....۱۰۲

۱-۴ مقدمه.....۱۰۳

۲-۴ ساخت وسیله.....۱۰۳

۱-۲-۴ آماده سازی زیرلایه‌ها.....۱۰۴

۲-۲-۴ روش‌های انباشت لایه‌های نازک و ساخت دیودهای گسیلنده آلی.....۱۰۴

۳-۴ دستگاه‌ها.....۱۱۲

۱-۳-۴ کوره حرارتی.....۱۱۲

۲-۳-۴ کوره افقی.....۱۱۳

۳-۳-۴ دستگاه اندازه‌گیری مشخصه جریان-ولتاژ.....۱۱۴

۴-۳-۴ دستگاه اندازه‌گیری مشخصات الکترو لومینسانس.....۱۱۵

فصل پنجم.....۱۱۸

ساخت دیودهای نورگسیل آلی مختلف (چالش‌ها و فعالیت‌های تجربی).....۱۱۸

۱-۵ مقدمه.....۱۱۹

۲-۵ اکسید ایندیوم آلائیده شده با قلع (ITO).....۱۱۹

۱-۲-۵ جایگزین‌های مناسب برای ITO.....۱۲۱

۳-۵ طراحی و ساخت سیستم‌های سه‌لایه‌ای (ZMZ) ZnS/Metal/ZnS.....۱۲۴

۱-۳-۵ مبانی نظری.....۱۲۴

۲-۳-۵ اثر لایه‌ی نقره و سولفید روی بر روی میزان عبور.....۱۲۵

۳-۳-۵ ساخت نانو ساختارهای سه‌لایه‌ای ZMZ.....۱۲۹

۴-۳-۵ بررسی خواص الکتریکی، ساختاری و اپتیکی ساختارهای ZMZ.....۱۳۰

۵-۳-۵ نتیجه‌گیری.....۱۴۱

۴-۵ ساخت دیود نورگسیل زرد.....۱۴۱

۱-۴-۵ اثر آندهای مختلف بر عملکرد دیود آلی.....۱۴۱

۱۴۶.....۲-۴-۵ اثر لایه‌ی BCP بر عملکرد دیودهای نورگسیل زرد

۱۵۰.....۳-۴-۵ نتیجه‌گیری

۱۵۱.....۵-۵ ساخت دیود نورگسیل سبز

۱۵۱.....۱-۵-۵ مراحل ساخت

۱۵۳.....۲-۵-۵ جذب ترکیب‌ها

۱۵۳.....۳-۵-۵ تزریق حامل بار

۱۵۶.....۴-۵-۵ انتقال حامل بار

۱۵۷.....۵-۵-۵ خواص فوتوفیزیکی

۱۵۹.....۶-۵-۵ نتیجه‌گیری

۱۶۰.....۶-۵ ساخت دیود نورگسیل قرمز

۱۶۱.....۱-۶-۵ معرفی پورفیرین‌ها

۱۶۲.....۲-۶-۵ فرآیند آزمایشگاهی

۱۶۷.....۳-۶-۵ نتایج و بحث

۱۷۳.....۴-۶-۵ نتیجه‌گیری

۱۷۴.....پیشنهادات

۱۷۶.....برونداهای پایان‌نامه:

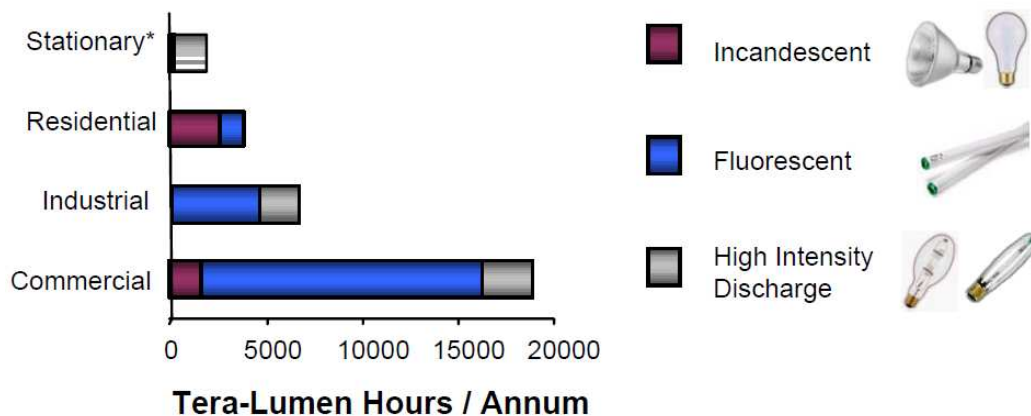
۱۷۹.....کتاب‌نامه

فصل اول

معرفی و تاریخچه‌ی دیودهای نورگسیل آلی

۱-۱ مقدمه

از زمان اختراع اولین لامپ نوری توسط توماس ادیسون^۱ در سال ۱۸۸۰ میلادی تا به امروز، تلاش‌های زیادی برای گسترش و پیشرفت چشمه‌های نوری انجام شده است [۱]. در تمام این تحقیقات و تلاش‌ها، هدف دولت‌ها، دانشگاه‌ها و مراکز صنعتی بر این بوده است که تا حد امکان چشمه‌هایی به صنعت روشنایی معرفی شود که ضمن سازگاری این چشمه‌ها با محیط زیست، هزینه‌های مصرف انرژی در آن‌ها کاهش یابد. طبق آمار سازمان جهانی انرژی، در بین کشورهای جهان، ایالات متحده آمریکا بزرگترین مصرف کننده انرژی است. براساس گزارشات این سازمان در سال ۲۰۰۱ میلادی، حدود ۳۶ کوادالکتریسیته در آمریکا به قیمت ۲۵۲ میلیارد دلار تولید شده است که ۲۰ درصد آن با هزینه‌ای معادل ۵۰ میلیارد دلار صرف تأمین انرژی روشنایی شده است [۲] (شکل ۱ را ببینید).



شکل ۱: انرژی نورانی تولیدی سالیانه برای چشمه‌های نوری مختلف [۲].

بنابراین شاهد آن هستیم که چه سرمایه‌هایی اعم از نیروی انسانی، منابع و اقتصاد صرف تولید روشنایی در سرتاسر جهان می‌شود. نتیجه تحقیقات و دستاوردهای علمی دانشمندان در طی این سال‌ها، معرفی چشمه‌های نوری مختلف نظیر لامپ‌های التهابی، فلورسانسی، هالوژنی، نئونی، کاندی و غیره به جامعه بشری بوده است.

^۱ - Thomas Edison

با این حال کاملاً مشخص است که منابع موجود تولید روشنایی، بازدهی مناسبی ندارند. در حال حاضر، تنها حدود ۳۰ درصد از انرژی مصرفی در صنعت روشنایی توسط این چشمه‌های نوری، به شکل نور استفاده می‌شود و بقیه آن به صورت حرارت تلف می‌شود. لامپ‌های التهابی که به خاطر هزینه‌های تولید نسبتاً پایین آن‌ها در مقایسه با چشمه‌های نوری دیگر و نیز پایداری ساختاری و گرمایی مناسبشان، همواره مورد توجه مصرف‌کنندگان بوده‌اند و ۴۵ درصد از کل انرژی روشنایی را به خود اختصاص داده‌اند، تنها بازده توانی بین ۱۳-۲۰ lm/W دارند. این بدین معنی است که در این چشمه‌ها بیش از ۹۰ درصد انرژی الکتریسیته به صورت حرارت تلف می‌شود.

لامپ‌های فلورسانسی نیز دسته‌ی دیگری از چشمه‌های نوری پر استفاده در صنعت روشنایی هستند. بازده توان این لامپ‌ها ۵۰-۱۰۰ lm/W است و در آن‌ها صرفه‌جویی در انرژی حدود چهار برابر بیشتر از لامپ‌های التهابی است. با این حال کسر مهمی از انرژی مصرفی در آن‌ها تلف می‌شود و در فن‌آوری ساخت آن‌ها نیازمند استفاده از گاز بی‌اثر در لوله شیشه‌ای خلاء هستیم که تا حدی هزینه تولید آن‌ها را بالا می‌برد.

از منابع نوری دیگر، لامپ‌های هالوژنی و لامپ‌های تخلیه‌ی شدت بالا به علت کاربرد محدود و پایین بودن بازده‌شان نسبت به لامپ‌های فلورسانسی، کمتر مورد توجه هستند. همچنین باید توجه کنیم که اساساً این چشمه‌های نوری (التهابی، فلورسانسی، هالوژنی و ...) از نظر علمی و فن‌آوری تولید به حد کمال رسیده‌اند و در واقع کار برجسته و مهمی را نمی‌توان برای بالا بردن بازده آن‌ها انجام داد. بنابراین نیاز به معرفی و استفاده از تکنولوژی‌های جدید تولید نور امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر به شمار می‌آید.

از اواخر قرن بیستم تلاش مراکز علمی و تحقیقاتی وابسته به شرکت‌های بزرگی نظیر فیلیپس^۱، کداک^۲ و غیره برای دستیابی به نسل جدیدی از چشمه‌های نوری با بازده بالا و مصرف انرژی پایین آغاز شد و نتیجه کار و تحقیقات آن‌ها، معرفی چشمه‌های نوری حالت جامد شامل

^۱ - Philips

^۲ - Kodak

دیودهای نورگسیل (LED) و دیودهای نور گسیل آلی (OLED) بود [۳]. از آن زمان به بعد هدف این مراکز، بالا بردن کارایی این گونه چشمه‌ها و پایین آوردن هزینه تولید آن‌ها بوده تا به راحتی بتوان آن‌ها را جایگزین چشمه‌های نوری فعلی کرد. اساس کار دیودهای نورگسیل بر پایه خواص نیم‌رساناهای معدنی توضیح داده می‌شود و سازوکار تولید نور در آن‌ها نتیجه‌ای از فرآیند بازترکیب حامل‌های حفره و الکترون در پیوندگاه p-n در این ساختارها می‌باشد. امروزه LEDهای برپایه گالیم نیتريد امکان تولید نور در محدوده طول موج مرئی تا فرابنفش را دارا می‌باشند و اخیراً LEDهای نور سفید علاوه بر کاربردشان به عنوان چشمه‌های نوری در صنعت صفحات نمایشگر نیز بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. بازده چشمه‌های نوری بر پایه‌ی LED به مراتب از لامپ‌های التهابی بیشتر است و امکان ساخت آن‌ها بر روی زیر لایه‌های انعطاف‌پذیر، کاربرد آن‌ها را در زمینه‌های متنوع گسترش داده است. با این وجود LEDها منابع نقطه‌ای برای انتشار نور به شمار می‌آیند و شار لومینس آن‌ها نسبتاً پایین است و بنابراین برای کاربردهای روشنایی نیازمند استفاده از تعداد زیادی از آن‌ها هستیم و این موضوع خود مشکل اتلاف انرژی به صورت حرارت را به دنبال دارد و همچنین در این ساختارها هنوز هزینه تولید بالاست.

یکی دیگر از منابع نوری حالت جامدی که در صنعت روشنایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است و از آن به عنوان چشمه نوری پرکاربرد در آینده‌ای نزدیک یاد می‌کنند، دیودهای نورگسیل آلی می‌باشند. در حال حاضر با پیشرفت‌هایی که در مراکز دانشگاهی انجام شده است و همچنین با برنامه‌های علمی و تجاری که در شرکت‌های بزرگ صنعتی دنیا بنا گذاشته شده است، OLEDها از نظر نور خروجی و میزان بازده از لامپ‌های التهابی پیشی گرفته‌اند به طوری که داده‌های موجود در مورد OLEDها نشان می‌دهد که مقدار انرژی مورد نیاز برای تولید حجم مشابهی نور در مقایسه با چشمه‌های نوری فعلی می‌تواند بیش از ۵۰٪ کاهش یابد. این موضوع به این معناست که برای جامعه‌ای مثل آمریکا می‌توان تقریباً ۲۵ میلیارد دلار در سال در مصرف انرژی صرفه‌جویی کرد [۱]. علاوه بر صرفه‌جویی در هزینه مصرف انرژی، این کاهش منجر به کمتر شدن حجم تولید انرژی و در نتیجه کاهش آلودگی آب و هوا می‌شود. بر اساس تخمین‌های انجام شده، با کاهش ۵۰ درصدی تولید انرژی تا سال ۲۰۲۰ حدود ۴۵ میلیون تن کربن سالانه کمتر وارد اتمسفر می‌شود

[۴]. همچنین در مقابل چشمه‌های نقطه‌ای معمول LED، OLEDها چشمه‌های با توزیع نور مسطح هستند و صفحات نورده آنها را می‌توان در هر اندازه‌ای تولید کرد. این ویژگی، امکان داشتن چشمه نوری با شار لومینانس بالا بدون تابش خیره کننده را فراهم می‌سازد. یکی از ویژگی‌های قابل توجه OLEDها، توانایی کوک‌پذیری رنگ به خاطر وجود مواد گسیلنده مختلف در ناحیه نور مرئی است. ترکیبی از این عناصر، محدوده رنگی وسیعی را امکان‌پذیر می‌سازد.

در حال حاضر امکان تولید OLEDهایی با مختصات رنگ نزدیک به (۰/۳۳ و ۰/۳۳) و CRI^۱ (ضریب تفسیر رنگ) تقریباً ۱۰۰ وجود دارد. با این حال یکی از مسائل حیاتی در مورد این ساختارها، طول عمر آنهاست. این ساختارها شدیداً به اکسیژن و بخار آب حساس هستند و طول عمر آنها بدون هیچ گونه ساختار حفاظتی در فاصله چند ساعت به آخر می‌رسد. با این وجود، با پیشرفت علم سنتز مواد آلی و ارتقاء فرآیندهای حفاظتی برای این ساختارها، OLEDهای نور سفیدی با طول عمر بیش از ۲۰۰۰۰ ساعت با درخشش مناسب ساخته شده‌اند که قابل مقایسه با لامپ‌های فلورسانسی می‌باشند [۵]. در حال حاضر OLEDهای تک رنگ با طول عمر فوق العاده طولانی، بیش از ۱۰ میلیون ساعت ساخته شده‌اند [۶] که در مقایسه با چشمه‌های نوری دیگر بسیار چشمگیر است.

در کنار تمام مطالب گفته شده باید به این نکته اشاره کنیم که آنچه هنوز مانع تولید انبوه و تجاری شدن این چشمه‌ها و ورود آنها به بازار و صنعت روشنایی شده است، بالا بودن قیمت آنهاست. این موضوع از یک طرف به استفاده از الکترودهای شفاف با هزینه تولید بالا مثل اکسید ایندیوم آلاییده شده با قلع (ITO)^۲ و از طرف دیگر هزینه بالای سنتز مواد آلی برمی‌گردد. تلاش برای جایگزین کردن مواد ارزان قیمت به عنوان الکترودهای شفاف به جای ITO نظیر اکسید روی آلاییده شده با آلومنیوم، اکسید قلع، فیلم‌های نازک سه لایه‌ای دی الکترونیک/فلز/دی الکترونیک و همچنین استفاده از ساختارهای آلی پلیمری ارزان قیمت که فن آوری لایه‌نشانی آنها نیز ارزان قیمت می‌باشد، چرا که عمدتاً آنها را با روش‌های بدون حلال مثل لایه‌نشانی چرخشی تهیه می‌-

^۱ - Colour rendering index

^۲ - Indium Tin Oxide

کنند، راه‌های مناسبی برای غلبه بر این چالش است که مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. براساس پیشرفت‌های جاری در ساخت و تهیه OLEDهای با بازده و طول عمر بالا، آمارهای تجاری نشان می‌دهد که این وسایل بیش از ۱۰٪ از بازار صنایع روشنایی را به خود اختصاص داده‌اند و انتظار می‌رود که تا سال ۲۰۱۵ این مقدار به بالای ۵۰٪ برسد.

۲-۱ تاریخچه‌ی الکترولومینسانس

پدیده الکترولومینسانس ابتدا به‌وسیله راوند^۱ در سال ۱۹۰۷ میلادی در قطعه‌ای از کریستال کربنات سیلیسیوم (SiC) کشف شد [۷]. به‌دنبال آن تحقیقات تجاری روی تکنولوژی دیودهای نورگسیل آغاز شد و در سال ۱۹۶۲ نایک هولونایک^۲ اولین LED معدنی را ساخت [۸]. مونسانتو^۳ و هولت^۴ برای اولین بار توانستند LED نور قرمز در طول موج ۶۵۵ nm را بر پایه گالیوم آرسناید فسفر (GAsP) در سال ۱۹۶۸ به شکل تجاری به صنعت روشنایی معرفی کنند.

در مورد پدیده الکترولومینسانس در مواد آلی لازم است اشاره کنیم که در سال ۱۹۵۰ برنانوس^۵ توانست برای اولین بار این پدیده را با اعمال یک میدان جریان متناوب AC ولتاژ بالا به فیلم‌های نازک کریستالی کوئین اکرین^۶ مشاهده کند [۹ و ۱۰]. پس از آن پوپ^۷ و همکارانش توانستند پدیده الکترولومینسانس را با اعمال جریان مستقیم DC به دو سر کریستال‌های آنتراسن مشاهده کنند [۱۱]. به‌دنبال آن در سال ۱۹۷۵ اولین وسیله الکترومینسانس آلی^۸ (OEL) به‌وسیله پلیمر پلی وینیل کربازول (PVK)^۹ ساخته شد [۱۲]. ولتاژ راه‌اندازی پدیده لومینسانس در این مواد آلی و مشاهده نور خروجی از این وسایل از مرتبه ۱۰۰ V به بالا بود تا اینکه وینست^{۱۰} و همکارانش توانستند با استفاده از لایه نشانی تبخیر حرارتی فیلم‌های نازک آنتراسن، به ولتاژ عملکرد زیر ۳۰ V دست یابند [۱۳]. با این وجود تمام این تحقیقات در محدوده پژوهش‌های

^۲ - H.J. Round

^۳ - Nick Holonyak

^۴ - Monsanto

^۵ - Hewlett

^۱ - Bernanose

^۲ - Quinacrine

^۳ - Pope

^۸ - Organic Electroluminescence

^۵ - Polyvinyl carbazole

^۶ - Vincett

آزمایشگاهی قرار می‌گرفت و محققین هنوز نتوانسته بودند یک OEL با بازده مناسب ارائه کنند تا اینکه در سال ۱۹۸۷ دکتر تانگ^۱ و همکارانش توانستند برای اولین بار در شرکت کوداک وسایل نور گسیل آلی پر بازده با ساختاری دو لایه‌ای از فیلم‌های نازک آلی مولکول کوچک و عملکرد مناسب معرفی کنند [۱۴]. دیود نورگسیل آلی آن‌ها بر پایه ماده گسیلنده Alq_3 ^۲ با قابلیت انتشار نور سبز در آن موقع تنها بازده (یعنی تعداد فوتون‌های گسیل شده از دیود نورگسیل تقسیم بر الکترون‌های تزریق شده به این وسیله) ۱٪ داشت. در سال ۱۹۹۰ فرند^۳ و همکارانش توانستند اولین دیود نورگسیل آلی بر پایه پلیمر پلی فنیل ونیل PPV^۴ را بسازند [۱۵]. آن‌ها نشان دادند که PPV می‌تواند به عنوان یک ماده فلورسانس با بازدهی بالا در یک وسیله تک لایه به‌خوبی عمل کنند.

با توجه به مطالب ذکر شده به طور کلی از نظر مواد آلی به کار رفته در ساخت یک OLED دو نوع دیود دسته بندی می‌شوند. دیودهای آلی که بر پایه مواد آلی با مولکول‌های کوچک^۵ هستند و دیگری دیودهای آلی پلیمری^۶ است. روش‌های ساخت SMOLED ها تماما به کمک روش‌های انباشت فیزیکی لایه‌ها نظیر تبخیر حرارتی است و برای انباشت PLED ها نیاز به روش-هایی نظیر لایه‌نشانی چرخشی، است.

در حال حاضر طیف وسیعی از مطالعات و پژوهش‌های علمی بر روی OLEDها متمرکز شده است و در این بین شرکت‌های بزرگ و صاحب نام در عرصه صنعت روشنایی با صرف هزینه و بودجه فراوان تصمیم بر آن دارند تا در آینده نزدیک چشمه‌های نوری بر پایه OLEDها را جانشین چشمه‌های فعلی بکنند. از این رو انتظار می‌رود که دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی در داخل کشور در این عرصه فعال ظاهر شوند و با صرف هزینه و بهره‌برداری از دانشجویان و محققین مستعد با انجام کارهای پژوهشی، گامی سودمند در تبیین ساختارهای OLEDها و جانشینی این ساختارها به‌جای چشمه‌های نوری فعلی بردارند.

^۱ - C.W. Tang

^۲ - tris(8-hydroxyquinoline) aluminum

^۳ - Friend

^۴ - Poly (p-phenylenevinylene)

^۵ - Small molecule organic light emitting diodes

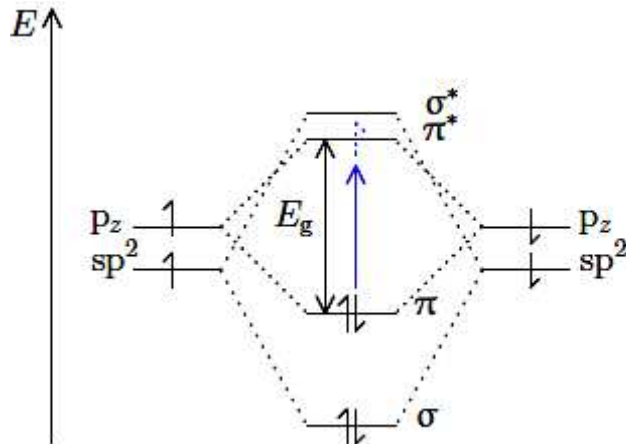
^۶ - Polymer light emitting diodes

فصل دوم

معرفی دیودهای نورگسیل آلی، ساختارها و مفاهیم

۱-۲ معرفی نیمرساناهای آلی

نیمرساناهای آلی سیستم‌های الکترون مزدوج π^1 هستند که در هیدروکربن‌ها موقعی که علاوه بر باندهای یگانه، باندهای دوگانه و سه‌گانه نیز وجود دارند، تشکیل می‌شود. آنتراسن یکی از ساده‌ترین مولکول‌ها با سیستم π مزدوج است. در این سیستم‌ها هیبریداسیون کربن‌ها از نوع sp^2 هستند و بنابراین نه تنها پیوند به‌وسیله یک پیوند σ بلکه همچنین به‌وسیله یک پیوند π الکترون-های اوربیتال p_z هیبرید نشده نیز ایجاد می‌شود. این پیوند π ضعیف‌تر از پیوند σ است و در واقع همین پیوند π پایه‌گذار خواص اساسی نیمرساناهای آلی می‌باشد. در هیدروکربن‌های اشباع نشده گاف انرژی بین اوربیتال π پیوندی (این اوربیتال به عنوان بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده HOMO^۲ شناخته شده است) و اوربیتال ضد پیوندی π^* (این اوربیتال به عنوان پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده LUMO^۳ شناخته شده است) به‌طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به هیدروکربن‌های اشباع شده کوچکتر است. از آنجایی که گاف انرژی بین HOMO و LUMO از مرتبه ۴-۱/۵ eV است، فرآیند برانگیختگی با نور مرئی یا UV نزدیک امکان‌پذیر می‌شود (شکل (۱-۲) را ببینید).



شکل (۱-۲): گذار اپتیکی (جذب، قلهان آبی) بین اوربیتال π پیوندی (HOMO) و اوربیتال π^* ضد پیوندی (LUMO)

^۱ - π conjugate

^۲ - Highest occupied molecular orbital

^۳ - Lowest unoccupied molecular orbital

مقدار دقیق گاف انرژی به اندازه سیستم π مزدوج و بنابراین به اندازه مولکول وابسته است [۱۶]. با معرفی اتم‌های دیگری نظیر N، S، O و یا حتی فلزات در این سیستم‌های کمپلکس، خواص اپتیکی و الکتریکی آن‌ها را می‌توان به‌طور اختیاری تغییر داد.

یکی از مهم‌ترین تفاوت‌های بین نیم‌رساناهای معدنی و آلی نوع پیوند بین اتم‌ها در نیم-رساناهای معدنی با نوع پیوند بین مولکول‌ها در نیم‌رساناهای آلی است. اتم‌ها در نیم‌رساناهای معدنی یک باند کوالانسی قوی تشکیل می‌دهند، اما نیروهای بین مولکولی در مولکول‌های نیم-رسانای آلی از نوع پیوند واندروالسی است. این نوع پیوند بسیار ضعیف است و در نتیجه نیم-رساناهای آلی موادی با سختی و نقطه ذوب پایین هستند. همین پیوند ضعیف واندروالسی در این ساختارها باعث ایجاد خواص اپتیکی و الکتریکی متفاوتی می‌شود.

۲-۱-۱-۱-۲ ترازهای انرژی و حالت‌های برانگیخته اپتیکی در نیم‌رساناهای آلی

اگر یک فوتون به‌وسیله یک مولکول آلی جذب شود، گذار اپتیکی از حالت زمینه الکترونی به یک حالت برانگیخته رخ می‌دهد. حالت‌های زمینه و برانگیخته در یک مولکول آلی به‌خاطر وجود مدهای ارتعاشی دارای زیر ترازهای انرژی هستند. چنین مدهای ارتعاشی با عدد کوانتومی v را می‌توان بر اساس مدل چاه پتانسیل نوسانگر هماهنگ ساده‌ی کوانتومی یا پتانسیل لِنارد-جونز^۱ و یا پتانسیل مورس^۲ توصیف کرد. پتانسیل مورس تقریب بهتری برای ساختار ارتعاشی یک مولکول نسبت به پتانسیل نوسانگر هماهنگ ساده کوانتومی است. در این پتانسیل احتمال شکست پیوند و اثرات غیر هارمونیک نیز شامل شده است. برای یک مولکول دو اتمی که اتم‌ها در فاصله r از یکدیگر قرار گرفته‌اند، پتانسیل مورس به صورت [۱۷]:

$$V(r) = D_e \cdot (1 - \exp[-a(r - r_e)])^2 \quad (1-2)$$

بیان می‌شود. ویژه مقادیر ترازهای ارتعاشی نیز عبارتند از:

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{[\hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)]^2}{4D_e} \quad (2-2)$$

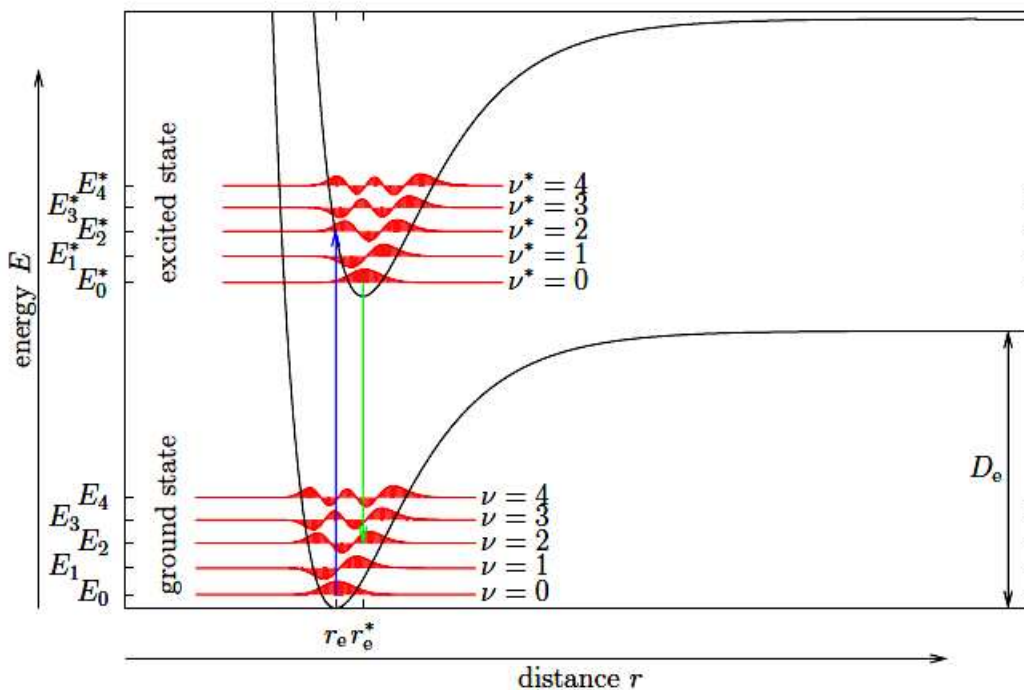
¹ - Lennard-Jones potential

² - Morse potential

که D_e ، a ، r_e و ω به ترتیب عمق چاه، ثابت نیروی پیوند، فاصله تعادلی پیوند و بسامد زاویه-

ای هستند. پتانسیل‌های مورس حالت‌های زمينه و برانگیخته به همراه ترازهای انرژی ارتعاشی و

توابع موج الکترونی در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۲): پتانسیل‌های مورس برای حالت پایه و برانگیخته به همراه اولین پنج تراز انرژی ارتعاشی E_ν و E_ν^* و توابع موج متناظر با آن‌ها (خطوط قرمز). برای مثال جذب (پیکان آبی) از حالت پایه با تراز ارتعاشی $\nu=0$ به حالت برانگیخته با $\nu^*=2$ و گسیل (پیکان سبز) از حالت برانگیخته با $\nu^*=0$ به حالت پایه $\nu=2$ نشان داده شده است. اگر دو تابع موج ارتعاشی به‌طور موثری همپوشانی داشته باشند، گذار تقویت شده است (اصل فرانک-کاندن).

فرآیند جذب می‌تواند از حالت زمينه با عدد کوانتومی ارتعاشی $\nu=0$ به حالت‌های

برانگیخته با عدد کوانتومی ν^* رخ دهد (شکل (۳-۲) را ببینید). در نتیجه گذار الکترونی از اصل

فرانک-کاندن^۱ پیروی می‌کند. بر اساس این اصل اگر توابع موج ارتعاشی حالت‌های اولیه و نهایی

همپوشانی قابل ملاحظه‌ای داشته باشند، گذار با احتمال بیشتری رخ می‌دهد. پس از واهلش

ارتعاشی غیر تابشی به $\nu^*=0$ (قانون کاشا^۲)، یک گسیل تابشی از حالت برانگیخته به یک تراز

^۱ - Franck-Condon principle

^۲ - Kasha's rule