

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ: ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

*ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:
ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ*



Διπλωματική Εργασία

Πολυξομεταλλικές ενώσεις του βολφραμίου
και του μολυβδαινίου ως στρώματα
μεταφοράς φορτίων σε οργανικές διόδους
εκπομπής φωτός.

Βερύκιος Απόστολος

Επιβλέποντες:

Δρ. Παναγιώτης Αργεΐτης, Διευθυντής ερευνών I.N.N.

Δρ. Μαρία Βασιλοπούλου, Επιστημονικό προσωπικό I.N.N.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνέβαλαν στην επιτυχή εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας. Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα, Παναγιώτη Αργείτη, Διευθυντή ερευνών Ι.Ν.Ν., και ιδιαίτερα τη συνεπιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας, Δρ. Μαρία Βασιλοπούλου για την επιστημονική καθοδήγηση, την πολύτιμη βοήθειά καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας και για την εμπιστοσύνη που έδειξαν στις δυνατότητές μου. Ευχαριστώ επίσης τους Υπ. Διδ. Μαρίνο Τούντα, Αναστασία Σουλτάτη και Ερμιόνη Πολυδώρου για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν σε όλες τις ερευνητικές και πειραματικές δραστηριότητες της διπλωματικής εργασίας. Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου και την αδερφή μου για την αμέριστη συμπαράσταση και στήριξη που μου έδειξαν όλα αυτά τα χρόνια..

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	i
ABSTRACT	ii
Κεφάλαιο 1	1
1.1 Αγωγή Πολυμερή/Οργανικοί ημιαγωγοί.....	1
i. Πολυμερή ως αγωγοί ιόντων (Ionically Conducting Polymers)	2
ii. Τα συζευγμένα πολυμερή (Conjugated Polymers)	2
iii. Τα πολυμερή ως μεταφορείς φορτίου (Charge transport polymers).....	2
1.2 Αγωγιμότητα των Πολυμερικών /Οργανικών ημιαγωγών.....	2
1.3 Φωταύγεια οργανικών υλικών.....	5
1.4 Απλή και τριπλή κατάσταση (singlet/ tripletstates)	7
Κεφάλαιο 2	9
2.1 Οργανικές διόδοι εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs).....	9
2.2 Η σύνθεση και η λειτουργία των OLEDs	11
2.3 Διατάξεις OLEDs	14
(i) OLEDs μονής διαστρωμάτωσης (Mono-Layered-Device)	14
(ii) OLEDs διπλού στρώματος (Double-Layered-Device).....	15
(iii) OLEDs πολλαπλών διαστρωματώσεων (Multi-Layered-Device).....	16
2.4 Βασικά μεγέθη χαρακτηρισμού μιας OLED	18
i. Φωτεινότητα (cd/m^2)	19
ii. Χαρακτηριστικές τάσεις (V).....	20
iii. Απόδοση	21
iv. Χρόνος ζωής (ώρες, h)	23
v. Χρώμα εκπομπής.....	23
2.5 Κατασκευή OLED	25
(i) OLEDs βασισμένες σε μικρομόρια	25
(ii) OLEDs βασισμένα σε αγωγή πολυμερή.....	26
Κεφάλαιο 3	28
3.1 Βελτιστοποίηση της Απόδοσης με στρώματα μεταφοράς οπών (HTL) και στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL).....	28
3.2 Πολυοξομεταλλικές ενώσεις.....	33
3.2.1 Γενικά.....	33
3.2.2 Κατατάξη, γραφή, ονοματολογία ετεροπολυανιόντων	34
3.2.3 Γενικές μέθοδοι παρασκευής.....	36

3.2.4 Γενικά χαρακτηριστικά - μέθοδοι μελέτης - διαλύματα ετεροπολυανιόντων	38
3.2.5 Δομή ετεροπολυανιόντων.....	40
Δομή Keggin.....	41
Δομή Dawson	43
Κεφάλαιο 4.....	45
4.1 Πρωτόκολο Κατασκευής OLED.....	45
4.1.1 Καθαρισμός Υποστρώματος ITO	45
4.1.2 Εναπόθεση Ενεργών Στρωμάτων	46
4.1.3 Εναπόθεση Καθόδου.....	47
4.2 Τεχνικές Χαρακτηρισμού [38]	48
4.2.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους Ορατού	48
4.2.3 Φασματοσκοπία Ηλεκτροφωταύγειας.....	49
4.2.4 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)	50
4.3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός.....	52
4.4 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS)	53
5.1 Ελλειμματικές Πολυοξομεταλλικές ενώσεις του βολφραμίου και του μολυβδαινίου (POMS), ως στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων.....	Error! Bookmark not defined.
Κεφάλαιο 5	57
5.1 Ελλειμματικές πολυοξομεταλλικές ενώσεις του βολφραμίου και του μολυβδαινίου (POMS), ως στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων.....	57
5.2 Ηλεκτρονιακή δομή των POMS	58
5.3 Αποτελέσματα	60
5.3.1 Φθορισμού (fluorescent) OLEDs	60
5.3.2 Φωσφορίσμου (phosphorescent) OLEDs.....	69
5.3.3 Συμπεράσματα.....	71
Κεφάλαιο 6	72
6.1 Φαινόμενο συντονισμού επιφανειακών πλάσμων	72
6.2 Πολυοξομεταλλικές ενώσεις του βολφραμίου μαζί με νανοσωματίδια αργύρου (Ag NP) ως στρώματα μεταφοράς οπών	74
6.3 Συμπεράσματα.....	78
Βιβλιογραφία.....	79

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση των δυνατοτήτων τροποποίησης των οπτοηλεκτρονικών χαρακτηριστικών οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (OLEDs) με χρήση ελλειμματικών (lacunary) a-Keggin δομών πολυοξομεταλλικών ενώσεων του βολφραμίου και του μολυβδαινίου ως στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων ανάμεσα στο ενεργό στρώμα (EML) και την κάθοδο, καθώς και μια πολυοξομεταλλική ένωση του βολφραμίου, η οποία ανήκει στην δομή Keggin, μαζί με νανοσωματίδια αργύρου ως στρώματα μεταφοράς οπών από την άνοδο στο ενεργό στρώμα (EML).

Η διπλωματική αυτή εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Το θεωρητικό μέρος χωρίζεται σε τρία κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στους οργανικούς ημιαγωγούς και στο φαινόμενο της ηλεκτροφωταύγειας. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός στην ήδη υπάρχουσα τεχνολογία και οι παράμετροι χαρακτηρισμού που την διέπουν. Στο κεφάλαιο 3 γίνεται αναφορά στα στρώματα μεταφοράς φορτίων (ETL, HTL) και στο πως βοηθούν την βελτίωση των οπτοηλεκτρονικών χαρακτηριστικών των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός. Επίσης γίνεται αναφορά στις πολυοξομεταλλικές ενώσεις.

Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνει τρία κεφάλαια, το κεφάλαιο 4 το κεφάλαιο, 5 και το κεφάλαιο 6. Στο κεφάλαιο 4 αναφέρονται τα πειραματικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Τέλος, στο κεφάλαιο 5 και στο κεφάλαιο 6 περιγράφονται οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις και τα νανοσωματίδια αργύρου που χρησιμοποιήθηκαν στην διάρκεια των πειραμάτων για την τροποποίηση της καθόδου και της ανόδου που ως σκοπό έχουν την βελτίωση των οπτοηλεκτρονικών χαρακτηριστικών των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός, καθώς τα πειραματικά αποτελέσματα και η ανάλυση τους.

ABSTRACT

In this Master Thesis Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) are fabricated and studied using lacunary polyoxometalates as electron transport layers (ETL) sandwiched between the emissive layer (EML) and the aluminum cathode.

This Thesis is divided in two parts, the theoretical and the experimental. The theoretical part contains 3 chapters. Chapter 1 refers to the conductive polymers and the mechanism of electroluminescence. In chapter 2 Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) are introduced, the existing technology, and the parameters that characterize them are analyzed in details. In Chapter 3 a reference is made to the electron transport layers (ETL) and the way to improve the electric - optical characteristics of organic light emitting diodes is discussed. Also, there is a basic introduction in polyoxometalates.

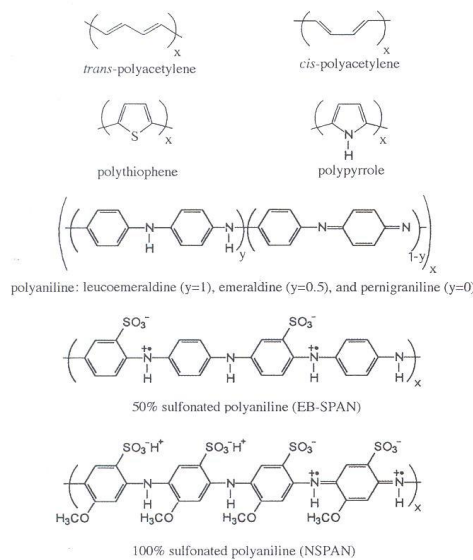
The experimental part includes three chapters. Chapter 4 introduces the systems used during the experiments. Finally, Chapter 5 and 6 describes the polyoxometalates and the silver nanoparticles used in this work to improve the electric - optical characteristics of organic light emitting diodes, the results that obtained from the devices and the analysis.

Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 1

1.1 Αγωγή Πολυμερή/Οργανικοί ημιαγωγοί

Η γενική εντύπωση που υπάρχει για τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών είναι ότι τα υλικά αυτά είναι κατ' εξοχήν μονωτικά [1]. Πράγματι τα περισσότερα κοινά πολυμερή είναι μονωτές και συχνά χρησιμοποιούνται γι' αυτόν ακριβώς το λόγο. Η ιδιότητα αυτή όμως δεν χαρακτηρίζει όλα τα πολυμερή και υπάρχουν σημαντικές κατηγορίες πολυμερών που παρουσιάζουν ιοντική ή ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων πολυμερών φαίνονται στην Εικόνα 1 -1:



Εικόνα 1-1: Παραδείγματα αγώγιμων/ ημιαγώγιμων πολυμερών

Τα αγώγιμα πολυμερή διακρίνονται σε 3 βασικές κατηγορίες [2] :

i. Πολυμερή ως αγωγοί ιόντων (Ionically Conducting Polymers)

Στα πολυμερή αυτά, που επίσης ονομάζονται ιονομερή ή πολυμερικοί ηλεκτρολύτες, η αγωγιμότητα προκαλείται λόγω μεταφοράς ιόντων. Έχουν το πλεονέκτημα να είναι ιδιαίτερα επεξεργάσιμα και διαθέσιμα. Εντούτοις, η αγωγιμότητά τους είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην υγρασία. Παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα εμπορικών ηλεκτρονικών εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων και των επαναφορτιζόμενων μπαταριών, των κελιών καυσίμων και των πολυμερικών συσκευών που εκπέμπουν φως.

ii. Τα συζευγμένα πολυμερή (Conjugated Polymers)

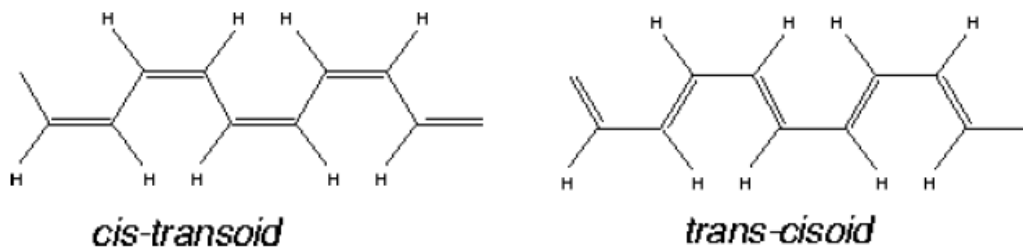
Αυτά τα πολυμερή είναι οργανικά μακρομόρια τα οποία αποτελούνται από μία το λιγότερο ισχυρή αλυσίδα εναλλασσόμενων μονών ή διπλών δεσμών. Το πιο απλό συζευγμένο πολυμερές είναι το πολυακετυλένιο, το οποίο αποτελείται από μία αλυσίδα εναλλασσόμενων μονών και διπλών δεσμών. Μπορούμε με τη χρήση της διαδικασίας νόθευσης (doping) να αυξήσουμε την αγωγιμότητα τους σε υψηλά επίπεδα. Η πολυανιλίνη και η τροποποιημένη πολυανιλίνη χρησιμοποιούνται συνήθως ως αγωγίμα συμπληρώματα. Οι εφαρμογές τους εντοπίζονται στα πλαστικά ηλεκτρονικά.

iii. Τα πολυμερή ως μεταφορείς φορτίου (Charge transport polymers)

Σε αυτά τα πολυμερή η αγωγιμότητα δημιουργείται με τη μεταφορά φορτίων. Τα περισσότερα πολυμερή αυτής της κατηγορίας είναι ημιαγωγοί τύπου-p. Έχουν καθιερωθεί περισσότερο από όλα τα άλλα λόγω της χρήσης τους σε ξηρογραφικούς φωτοδέκτες. Η πρώτη τέτοια συσκευή εμφανίστηκε από την IBM το 1972.

1.2 Αγωγιμότητα των Πολυμερικών /Οργανικών ημιαγωγών

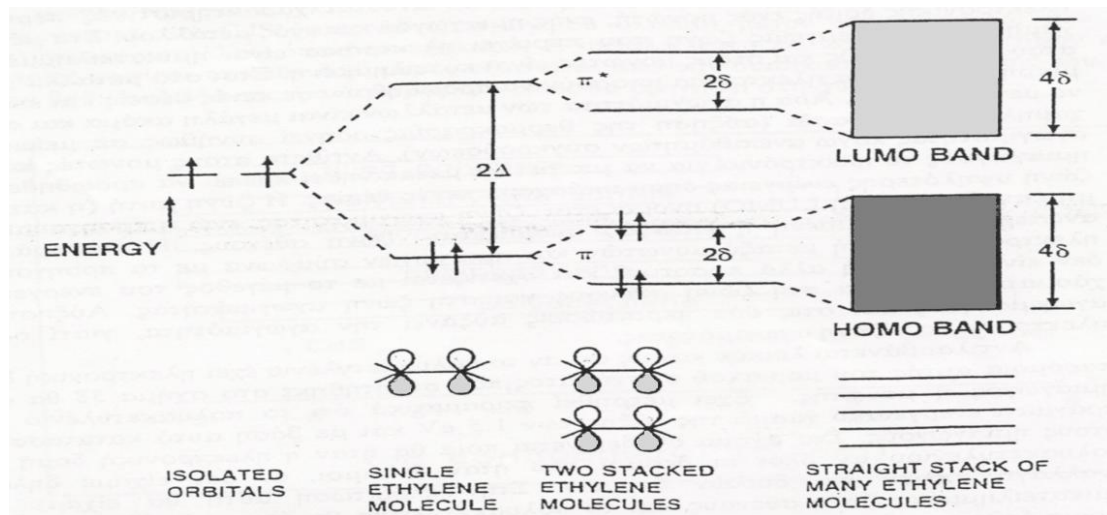
Για να γίνει ηλεκτρικά αγώγιμο ένα πολυμερές θα πρέπει να μιμηθεί ένα μέταλλο, δηλαδή, τα ηλεκτρόνια του χρειάζεται να είναι ελεύθερα για να μετακινούνται και όχι να είναι δεσμευμένα στα άτομα. Προϋπόθεση για αυτό είναι να αποτελείται από εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς, που ονομάζονται συζυγιακοί διπλοί δεσμοί. Δεν είναι όμως αρκετή η ύπαρξη συζυγιακών διπλών δεσμών. Για να γίνει ηλεκτρικά αγώγιμο το πλαστικό απαιτείται απομάκρυνση (οξείδωση) ή πρόσληψη (αναγωγή) ηλεκτρονίων, διαδικασία γνωστή ως νόθευση (doping). Τότε η αλυσίδα γίνεται ηλεκτρικά ασταθής. Αν εφαρμόσουμε μία τάση, προκαλείται ροή ηλεκτρονίων κατά μήκος του πολυμερούς. Ένα παράδειγμα αποτελεί το πολυακετυλένιο (PE), το απλούστερο από άποψη χημικής δομής αγώγιμο πολυμερές. Το πολυακετυλένιο είναι ένα εκτεταμένο πολυένιο με εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς. Από τις πιθανές μορφές του απλούστερη και σταθερότερη είναι η all trans που φαίνεται στην Εικόνα 1-2 :



Εικόνα 1-2: Πολυακετυλένιο cis και trans δομής

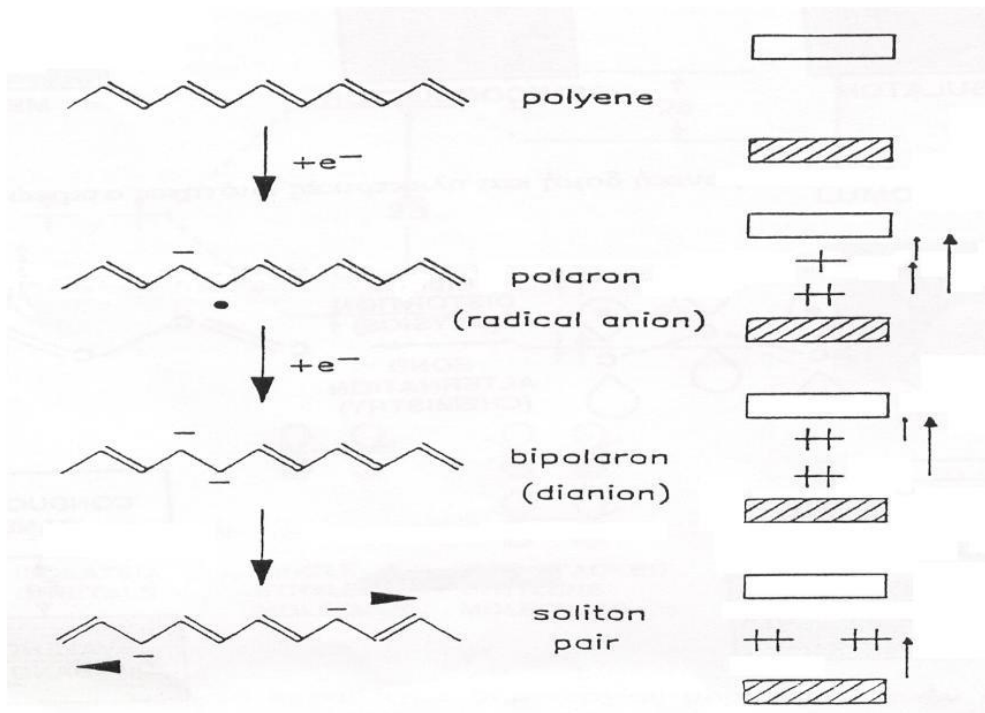
Για να αποκτήσουμε μια ποιοτική εικόνα της ηλεκτρονικής δομής του πολυακετυλενίου θα χρησιμοποιήσουμε ένα ακόμη απλούστερο παράδειγμα δηλαδή το αιθυλένιο. Στην Εικόνα 1-3 παρίσταται κατ' αρχήν η δημιουργία των δύο μοριακών τροχιακών π και π^* του αιθυλενίου, που συνιστούν και τα HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) και LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) αντίστοιχα αυτού του μορίου, από δύο ατομικά τροχιακά p με παράλληλους άξονες.

Στη συνέχεια θεωρούνται δύο μόρια αιθυλενίου τοποθετημένα σε πολύ κοντινή απόσταση και δείχνεται ποιοτικά η αλληλεπίδραση των αντίστοιχων τροχιακών που οδηγεί στη δημιουργία νέων ενεργειακών επιπέδων. Αν θεωρήσει κανείς ότι τοποθετούνται πολύ περισσότερα μόρια σε μικρή απόσταση ώστε να υπάρχει αλληλεπίδραση των τροχιακών τους μπορεί να φανταστεί ότι θα δημιουργηθούν ενεργειακά επίπεδα πολύ κοντά το ένα στο άλλο και θα σχηματισθούν δύο ζώνες, μία από τα τροχιακά π και μία από τα τροχιακά π^* . Η Εικόνα 1-3 δίνει έτσι μία ποιοτική εξήγηση για το πώς θα δημιουργηθούν ενεργειακές ζώνες σε ένα μοριακό σύστημα που μοιάζει με το πολυακετυλένιο.



Εικόνα 1-3: Δημιουργία μοριακών ζωνών σε οργανικό σύστημα

Η αγωγιμότητα του πολυακετυλενίου όμως μπορεί να αυξηθεί παρά πολύ όταν αναχθεί ή οξειδωθεί. Στην Εικόνα 1-4 φαίνεται πώς η σταδιακή αναγωγή του πολυακετυλενίου μεταβάλλει την ηλεκτρονική του δομή. Το προστιθέμενο ηλεκτρόνιο εντοπίζεται σε κάποιο σημείο της πολυμερικής αλυσίδας και το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ενεργειακών επιπέδων μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Ο εντοπισμός του ηλεκτρονίου σε ένα σημείο της αλυσίδας οδηγεί σε σχηματισμό μιας τοπικής παραμόρφωσης που ονομάζεται πολάρωνιο και στην περίπτωση που συζητάμε αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός ριζικού ανιόντος.



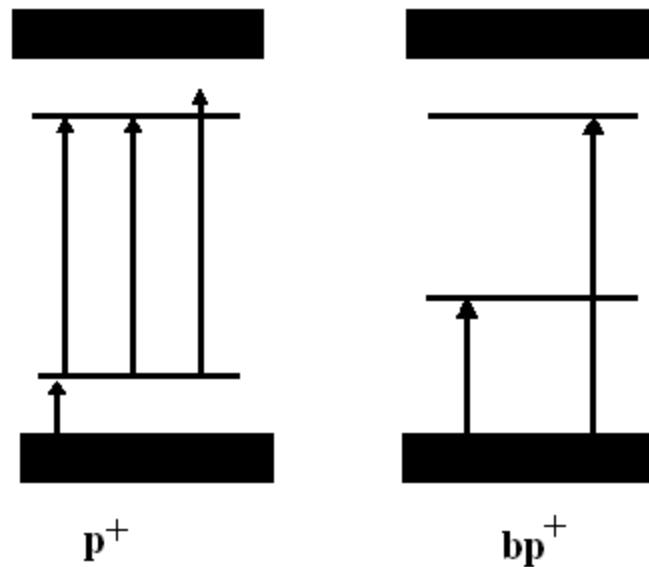
Εικόνα 1-4: Αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή του *trans* πολυακετυλενίου κατά την σταδιακή αναγωγή του

Στην ίδια περιοχή μπορεί να εντοπισθεί και δεύτερο ηλεκτρόνιο και τότε λέμε ότι σχηματίζεται διπολαρόνιο (διανιόν στην περίπτωση αυτή όπως φαίνεται στην ίδια Εικόνα 1-4). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτήν που περιγράφηκε στην Εικόνα 1-4, δηλαδή δημιουργία πολαρονίων και διπολαρονίων θα είχαμε και αν αντί αναγωγής του πολυμερούς είχαμε οξείδωση.

1.3 Φωταύγεια οργανικών υλικών

Η δημιουργία ενεργειακών επιπέδων εντός του ενεργειακού χάσματος του πολυμερούς δίνει την δυνατότητα για μια σειρά οπτικές μεταπτώσεις.[3] Στην Εικόνα 1-5 απεικονίζονται οι δυνατές μεταπτώσεις στην περίπτωση ενός θετικού πολαρονίου και ενός θετικού διπολαρονίου. Οι μεταπτώσεις αυτές είναι σχετικά μικρής ενέργειας

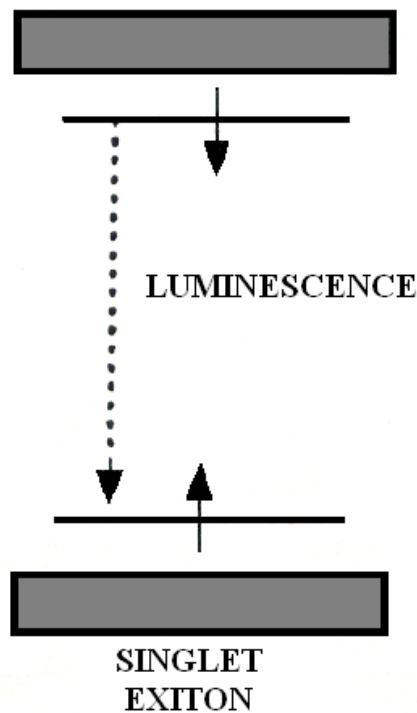
και συνήθως λαμβάνουν χώρα με απορρόφηση ορατού φωτός γι' αυτό και τα συνήθη αγώγιμα πολυμερή είναι έγχρωμα. Γίνεται επίσης εύκολα αντιληπτό ότι μικρές αλλαγές στη δομή του πολυμερούς, όπως προσθήκες πλευρικών ομάδων θα αλλάζουν τις θέσεις των ενεργειακών επιπέδων και επομένως το μήκος κύματος των απορροφήσεων αυτών.



Εικόνα 1-5: Δυνατές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις σε θετικό πολαρόνιο και θετικό διπολαρόνιο

Η διέγερση ηλεκτρονίων στα εντός του ενεργειακού χάσματος επίπεδα δημιουργεί διεγερμένες καταστάσεις που ονομάζονται εξιτόνια όπως αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 1-6. Συγκεκριμένα, όταν ένα φωτόνιο απορροφάται από ένα τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας, δημιουργεί μια απλή (singlet) διέγερση, η οποία τότε μπορεί να μεταπηδήσει σε ένα άλλο τμήμα της ίδιας ή μιας γειτονικής αλυσίδας με χαμηλότερη ενέργεια διέγερσης. Στο τέλος του τυχαίου αυτού περιπάτου, ο οποίος δεν περιλαμβάνει παρά λίγες μόνο μεταπηδήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες, η διέγερση θα καταλήξει σε ένα τμήμα-δέκτη όπου και θα αποδιεγερθεί με ή χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, καθώς δε θα υπάρχουν άλλα διαθέσιμα τμήματα με μικρότερη ή ίση ενέργεια για να μεταπηδήσει περαιτέρω. Η απεικονιζόμενη κατάσταση είναι

απλή (singlet) και μπορεί να αποδιεγερθεί με εκπομπή φωτός. Η εκπομπή φωτός αυτή μπορεί να είναι φωτοφωταύγεια, αν η διέγερση έγινε με φως ή ηλεκτροφωταύγεια αν η διέγερση έγινε ηλεκτρικά. Το φαινόμενο της ηλεκτροφωταύγειας δίνει τη βάση για τη δημιουργία ηλεκτρονικών διατάξεων που ονομάζονται Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diodes OLEDs).

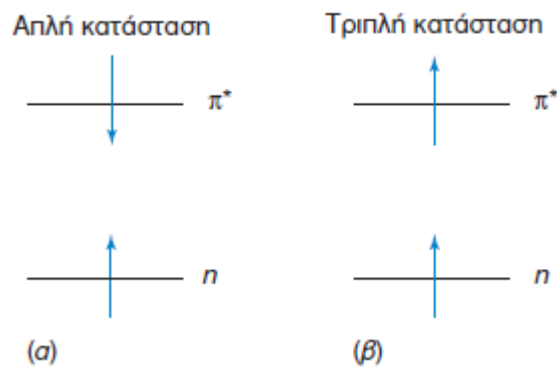


Εικόνα 1-6: Δημιουργία εξιτονίου σε αγώγιο πολυμερές

1.4 Απλή και τριπλή κατάσταση (singlet/ triplet states)

Στη θεμελιώδη απλή κατάσταση (S_0) τα ηλεκτρόνια του μορίου (που βρίσκονται σε δεσμικά (π) ή μη δεσμικά (n) τροχιακά) έχουν αντιπαράλληλα σπιν (συνολικό σπιν=0) [4-5]. Όταν ένα ηλεκτρόνιο κατά τη διέγερση μεταβεί σε ένα υψηλότερο ενεργειακά επίπεδο σε αντιδεσμικά (π^*) τροχιακά μπορεί να λάβουν χώρα δύο διεργασίες: i) το διεγερμένο ηλεκτρόνιο να διατηρεί αντιπαράλληλο σπιν ως προς το έτερο ηλεκτρόνιο, οπότε η διεγερμένη κατάσταση είναι *απλή* (S_1) και ii) το

διεγερμένο ηλεκτρόνιο να αποκτήσει σπιν παράλληλο με αυτό του άλλου ηλεκτρονίου, δηλαδή να συμβεί αναστροφή του σπιν και η διεγερμένη κατάσταση είναι *τριπλή* (T_1) (Εικόνα 1-7). Κατά τη διέγερση λαμβάνουν χώρα μόνο μεταπτώσεις S-S λόγω του ότι οι S-T μεταπτώσεις έχουν πολύ μικρή πιθανότητα να συμβούν και καλούνται *απαγορευμένες*. Όταν διεγείρεται ένα οργανικό μόριο ηλεκτρικά, η πιθανότητα να σχηματιστεί εξιτόνιο απλής κατάστασης (S_1) είναι 25%, ενώ 75% είναι η πιθανότητα να σχηματιστεί εξιτόνιο τριπλής κατάστασης (T_1),



Εικόνα 1-7: α) Διεγερμένη απλή κατάσταση (S_1), β) Διεγερμένη τριπλή κατάσταση (T_1)

Κεφάλαιο 2

2.1 Οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)

Η Οργανική Δίοδος Εκπομπής Φωτός (*Organic Light Emitting Diode*, OLED) είναι μια διάταξη μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας σε φωτεινή. Σε αντίθεση με τους κοινούς λαμπτήρες πυρακτώσεως, όπου το φως εκπέμπεται περνώντας ηλεκτρικό ρεύμα από ένα νήμα Βολφραμίου (θερμιονική εκπομπή) ή τις λάμπες φθορισμού, όπου το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από ένα αέριο (συνήθως ευγενή αέρια όπως Νέο, Αργό, Κρυπτό, Ξένο ή ατμούς Υδραργύρου χαμηλής πίεσης), στις OLEDs το φως προκύπτει από το ρεύμα που διέρχεται από ένα ή περισσότερα λεπτά οργανικά υμένια. Σε ό,τι αφορά τις ανόργανες διόδους εκπομπής φωτός (*inorganic Light Emitting Diodes*, LEDs), αυτές διαφέρουν από τις οργανικές τόσο ως προς τα υλικά και τον τρόπο κατασκευής τους όσο και ως προς το είδος του παραγόμενου φωτός αλλά και τις εν δυνάμει εφαρμογές τους. Συγκεκριμένα, οι ανόργανες LEDs βασίζονται στους ανόργανους ημιαγωγούς των ομάδων III-V, όπως GaAs, GaN, GaAsP κλπ., και συνήθως απαιτούνται σχετικά ενεργοβόρες και ακριβές διαδικασίες κατασκευής (χρήση ρομποτικών συστημάτων και μία-προς-μία τοποθέτηση των ηλεκτρικών επαφών), ενώ αποτελούν σημειακές πηγές φωτός υψηλής φωτεινότητας με δυνατότητα ευθυγράμμισης της δέσμης, βρίσκοντας εφαρμογές τόσο σε επίπεδες οθόνες, στη σήμανση και στο φωτισμό. Από την άλλη πλευρά, οι οργανικές LEDs βασίζονται σε μικρά οργανικά μόρια ή σε πολυμερικά υλικά, τα οποία μπορούν να εναποτεθούν σε γυάλινο ή πολυμερικό -και άρα εύκαμπτο- υπόστρωμα είτε από διάλυμα με μεθόδους όπως εκτύπωσης μελάνης (*inkjet printing*) είτε από το στερεό υλικό σε σκόνη με εξάχνωση υπό κενό (*vacuum evaporation*). Αποτελούν πηγές διάχυτου φωτός, με δυνατότητα εκπομπής σε πολλά διαφορετικά χρώματα, συμπεριλαμβανομένου του λευκού φωτός, διευρύνοντας έτσι το πεδίο εφαρμογών

τους εκτός από οθόνες και σε προϊόντα φωτισμού. Η πληθώρα των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν οι OLEDs (βλ. Πίνακα 1.1), τόσο έναντι των ανόργανων διόδων εκπομπής φωτός (inorganic LEDs) όσο και έναντι των άλλων διατάξεων που χρησιμοποιούνται ως τώρα κατά κύριο λόγο σε οθόνες (υγροί κρύσταλλοι, *Liquid Crystal Displays* - LCDs), καθώς και για το φωτισμό μικρών ή/και μεγάλων χώρων (σε σχέση με τους λαμπτήρες πυρακτώσεως και λάμπες φθορισμού), καθιστούν τις OLEDs μια άκρως ανταγωνιστική τεχνολογία που αναμένεται να παίξει πρωτεύοντα ρόλο στην παγκόσμια αγορά τα προσεχή χρόνια. Σήμερα, 25 περίπου χρόνια μετά την παρουσίαση της πρώτης OLED από τους Tang και Van Slyke (1987) [6] από τα εργαστήρια της *Kodak*, η τεχνολογία αυτή έχει ωριμάσει αρκετά και τα πρώτα προϊόντα που έχουν εισέλθει στην αγορά έχουν τύχει ιδιαίτερας ευνοϊκής αντιμετώπισης από το καταναλωτικό κοινό. Η έδρα των περισσότερων κατασκευαστών οθονών που έχουν ενσωματώσει ήδη την τεχνολογία OLED σε εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα, όπως κινητά τηλέφωνα, κάμερες, τηλεοράσεις κ.ά. βρίσκεται κυρίως στην Ασία (π.χ. Samsung, Sony, LG, Kodak, Motorola), ενώ η Ευρώπη κατέχει τα πρωτεία στις εφαρμογές φωτισμού (π.χ. Philips Lighting, Osram, Novalled) με τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής να ακολουθούν κατά πόδας τις εξελίξεις στον τομέα. Οι προδιαγραφές για τις OLEDs διαφέρουν αναλόγως την εφαρμογή. Ενώ λοιπόν ο μεγάλος χρόνος ζωής της διόδου (40.000-50.000 ώρες) είναι σε κάθε περίπτωση επιθυμητός για λόγους οικονομίας, όπως και η υψηλή απόδοση ισχύος (60-80 lm/W), η οποία εγγυάται και τη χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, η απαιτούμενη φωτεινότητα διαφέρει αισθητά π.χ. για χρήση στην οθόνη ενός υπολογιστή (100 Cd/m²) και για εφαρμογές φωτισμού χώρων (1.000-100.000 cd/m²), ενώ επιπλέον στα φωτιστικά δεν απαιτείται υψηλή ανάλυση (όπως στα εικονοστοιχεία των οθονών) αλλά ομοιογενής φωτισμός της φωτιζόμενης επιφάνειας. Περαιτέρω ανάπτυξη υλικών και βελτιστοποίηση των διατάξεων για επίτευξη μεγαλύτερων αποδόσεων και χρόνου ζωής, καθώς και μείωση του κόστους εναπόθεσης και κατασκευής των OLEDs στα επόμενα χρόνια αναμένεται να δώσει ώθηση στην ευρύτερη εμπορευματοποίηση των σχετικών προϊόντων.

Χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας

Γρηγορότερος ρυθμός ανανέωσης εικόνας (της τάξης των msec)

Μεγαλύτερη αντίθεση (έως και 2.000.000:1)

Μεγάλη φωτεινότητα

Μέγιστη δυνατή γωνία θέασης

Δυνατότητα κατασκευής νέων τύπων οθονών, π.χ. υπέρλεπτες, εύκαμπτες και διαφανείς

Ανθεκτικότερες θερμικά (λειτουργούν σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος)

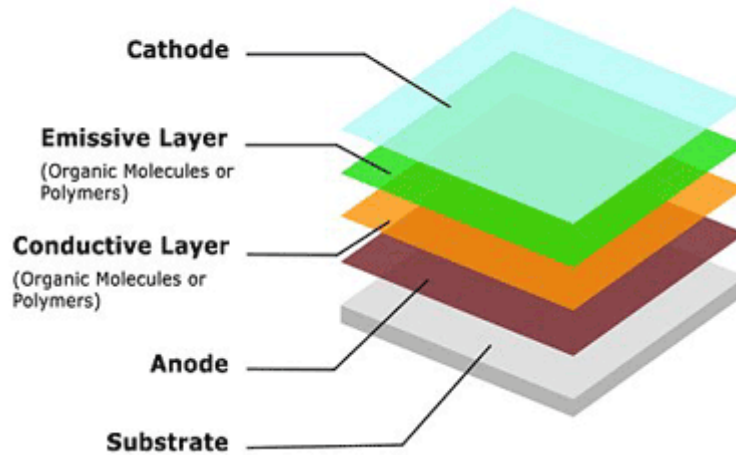
Ελαφρύτερες (μπορούν να γίνουν πολύ λεπτές και να «τυπωθούν» σε εύκαμπτα υποστρώματα)

Πίνακας 1-1: Πλεονεκτήματα οθονών βασισμένων σε OLED σε σχέση με συμβατικές LCD

2.2 Η σύνθεση και η λειτουργία των OLEDs

Η ανάπτυξη φαινομένων ηλεκτροφωταύγειας (Electroluminence) σε λεπτά οργανικά φιλμ έγινε εφικτή για πρώτη φορά με τη δουλειά των Tang και Van Slyke, οι οποίοι απέδειξαν την ύπαρξη EL σε οργανικά υλικά [7]. Οι Tang και V.Slyke, κατασκεύασαν ένα πλήρως λειτουργικό OLED οδηγούμενο από μια σχετικά μικρή τάση. Η τεχνική την οποία χρησιμοποίησαν για να καταφέρουν εκπομπή φωτός, ήταν η υπό συνθήκες κενού εναπόθεση μικρομορίων ώστε να κατασκευάσουν διάταξη με οργανικά υμένα τα οποία τοποθετήθηκαν μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Τα λεπτά οργανικά στρώματα (<1μm) επέτρεψαν τη δημιουργία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου εφαρμόζοντας σε αυτά χαμηλή τάση. Το OLED συνήθως αποτελείται από 6-8 λειτουργικά στρώματα, με πάχος που κυμαίνεται από λιγότερο από 1nm έως αρκετές δεκάδες nm, προσφέροντας μεγάλες δυνατότητες παραμετροποίησης.

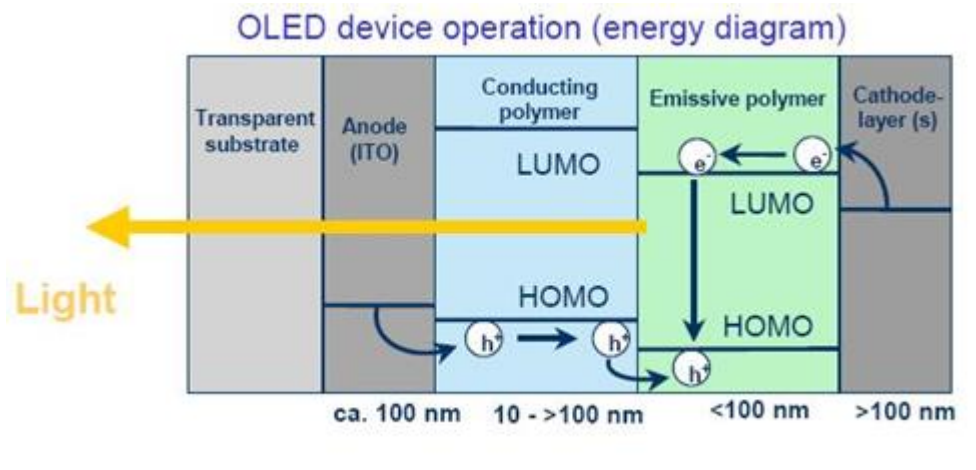
OLED structure



Εικόνα2-1: Τυπική δομή OLED

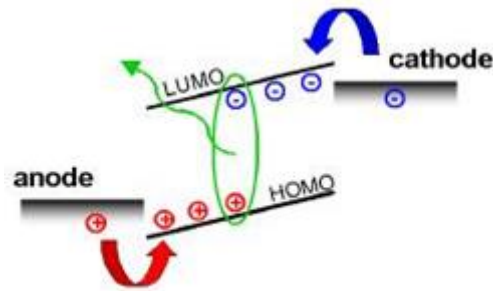
Το 1990 μία από τις ερευνητικές ομάδες των Cavendish Laboratories του πανεπιστημίου του Cambridge παρουσίασε το πρώτο LED που χρησιμοποιούσε συζευγμένα πολυμερή ως ενεργό υλικό [8-9]. Σε αντίθεση με το πρώτο LED ημιαγωγού, η νέα ανακάλυψη φάνηκε να είναι πολύ πιο αποτελεσματική μιας και στη φύση τα οργανικά υλικά είναι δυνατόν, σε κάποιες περιπτώσεις, να αποδώσουν, ακολουθώντας χημικές διαδικασίες, το 100% της ενεργειακής κατανάλωσης σε φως [10], όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των πυγολαμπίδων. Παρόλα αυτά, τέτοια αποδοτικότητα θα ήταν ουτοπικό να αναμένεται από διατάξεις σαν αυτές που περιγράφουμε εδώ. Έτσι διαμορφώθηκαν δυο μεγάλες κατηγορίες OLEDs. Αυτές που βασίζονται σε μικρομόρια (small molecules) και αυτές που βασίζονται σε συζευγμένα πολυμερή (conjugated polymers). Παρά το γεγονός ότι και οι δύο προσεγγίσεις, είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διατάξεων με δυνατότητα εκπομπής ελάχιστου φωτός για μικρή μόνο χρονική διάρκεια, προκάλεσαν τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον στην ακαδημαϊκή κοινότητα αλλά και τη βιομηχανία. Όχι άδικα μιας και η νέα τεχνολογία οργανικών οθονών μπορούσε εύκολα να ξεπεράσει προβλήματα που από τις άλλες τεχνολογίες θεωρούνταν σημαντικά, όπως για παράδειγμα η χαμηλή κατανάλωση ισχύος και η μεγάλη γωνία θέασης. Και οι δύο μέθοδοι κατασκευής OLEDs, προϋποθέτουν την ύπαρξη ιδιοτήτων φωταύγειας και αγωγιμότητας, ενώ και στα πολυμερικά αλλά και στα «μικρομοριακά» συστήματα η λειτουργία τους

βασίζεται στο ότι δέχονται φορτία αντίθετης πολικότητας, ηλεκτρόνια και οπές από την κάθοδο και την άνοδο αντίστοιχα. Το αγώγιμο πολυμερές βρίσκεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, το ένα από τα οποία δίνει ηλεκτρόνια στο πολυμερές ενώ το άλλο του αφαιρεί ηλεκτρόνια (ή του δίνει θετικές οπές).



Εικόνα2-2: Ενεργειακό διάγραμμα λειτουργίας του OLED

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου, που δίνει τα ηλεκτρόνια έχει μικρό έργο εξαγωγής και κάποια ηλεκτρόνια του μπορούν να προστεθούν στο LUMO του πολυμερούς υπερπηδώντας το ενεργειακό φράγμα. Αντίστοιχα το ηλεκτρόδιο ITO (Indium Tin Oxide), που αφαιρεί ηλεκτρόνια, έχει μεγάλο έργο εξαγωγής και επομένως ηλεκτρόνια από το HOMO του πολυμερούς μπορούν να μεταπηδήσουν σε αυτό (Εικόνα 2-2). Με τις μετακινήσεις αυτές ένα ηλεκτρόνιο έχει προστεθεί στο LUMO του πολυμερούς και μια θετική οπή έχει δημιουργηθεί στο HOMO του. Συνάντηση των δύο αυτών φορέων δημιουργεί ένα εξιτόνιο όπως φαίνεται στην Εικόνα 2-3.

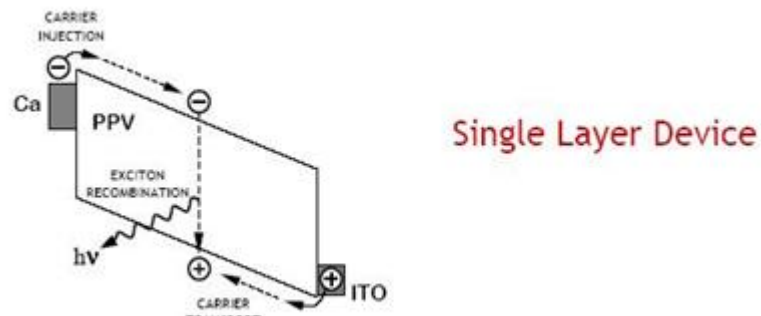


Εικόνα 2-3: Αρχή λειτουργίας της ηλεκτροφωταύγειας σε ένα οργανικό LED με έγχυση φορτίων, μεταφορά, ανασύνδεση, διάχυση εξιτονίων και αποσύνθεση

2.3 Διατάξεις OLEDs

(i) OLEDs μονής διαστρωμάτωσης (Mono-Layered-Device)

Η απλούστερη διάταξη OLED, είναι αυτή που αποτελείται μόνο από ένα λεπτό οργανικό στρώμα που τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων (Εικόνα 2-4).

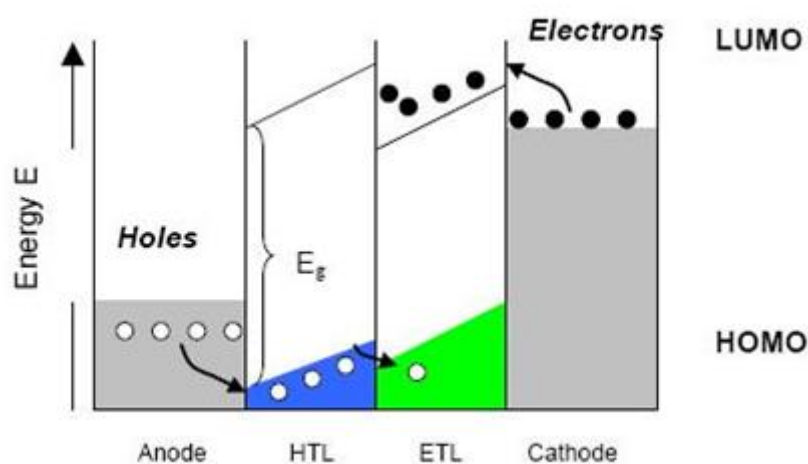


Εικόνα 2-4: OLED μονού στρώματος

Η λειτουργία της ανόδου, έχει να κάνει με την παροχή θετικά φορτισμένων φορέων (οπών), ενώ συνήθως ως άνοδο χρησιμοποιείται το ITO εξαιτίας της διαφάνειάς του. Η κάθοδος παρέχει ηλεκτρόνια στα οργανικά στρώματα. Τα ηλεκτρόνια πέρα από την παραπάνω χρήση τους, χρησιμοποιούνται και για τον έλεγχο συγκεκριμένων pixel (pixel addressing). Παρατηρείται έγχυση των φορτισμένων φορέων στο λεπτό στρώμα εκπομπής, όπου δημιουργείται ένα εξιτόνιο. Η μονή και τριπλή κατάσταση των εξιτονίων περιορίζει την κβαντική απόδοση της διάταξης.

(ii) OLEDs διπλού στρώματος (Double-Layered-Device)

Λόγω της διαταραχής στην δομή των οργανικών υλικών, είναι δύσκολο να καθοδηγήσουμε τα φορτισμένα φέροντα στην ζώνη εκπομπής, όπου δημιουργούνται τα εξιτόνια. Ένα άλλο πρόβλημα των διατάξεων μονού στρώματος είναι ότι τείνουν να παραμείνουν σε ένα από τα ηλεκτρόδια και δημιουργούν διαστήματα φορτίου, τα οποία εμποδίζουν την αύξηση των οπών και την έγχυση ηλεκτρονίων. Επιπλέον αν το φορτίο δημιουργήσει εξιτόνιο κοντά σε μέταλλο, τότε το εξιτόνιο μπορεί να καταστραφεί.



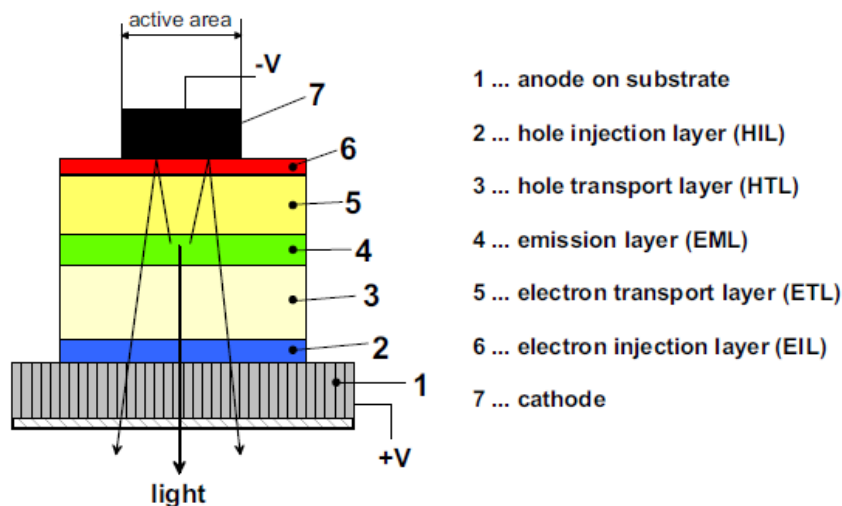
Εικόνα 2-5: Η οργανική ένωση p-n διόδος μέσα σε μια διάταξη με διπλή διαστρωμάτωση, όπου η επανασύνδεση των αντίθετα φορτισμένων φορέων στο ETL συντελεί στην εκπομπή φωτός

Αυξάνοντας τα οργανικά στρώματα που αποτελούν τη διάταξη, καταφέρνουμε να ελαχιστοποιήσουμε τον ενεργειακό φραγμό που πριν υπήρχε μεταξύ των ηλεκτροδίων και του μονού οργανικού στρώματος αφού πλέον μέσω της διπλής διαστρωμάτωσης (hole layer και electron layer) καταφέρνουμε την ενδυνάμωση της έγχυσης των φορέων (Εικόνα 2-5). Η επιλογή των ιδιοτήτων του υλικού (κινητικότητα των φορέων μέσα του, ενεργειακό χάσμα κλπ.) οι διάφοροι φορείς θα μπορούν να κινούνται πιο εύκολα μέσα στην περιοχή όπου συντελείται η εκπομπή του φωτός [11]. Επιπλέον μέσω της διπλής διαστρωμάτωσης μπορούμε να επιτύχουμε ισορροπία στις συγκεντρώσεις των οπών και των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια μείωση του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στη διάταξη με αποτέλεσμα την αύξηση της αποδοτικότητας καθώς και του χρόνου ζωής της διάταξης [12]. Η διαφορά των ενεργειακών σταθμών μεταξύ των δύο οργανικών στρωμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φραγμού δυναμικού στην επιφάνεια. Ο φραγμός αυτός περιορίζει τις οπές και τα ηλεκτρόνια και συμβάλει στην αύξηση του ρυθμού (και της πιθανότητας) επανασύνδεσης (hole electron recombination) [13].

(iii) OLEDs πολλαπλών διαστρωματώσεων (Multi-Layered-Device)

Με βάση τη διαφορά στην απόδοση που παρατηρήθηκε με την προσθήκη δεύτερου στρώματος σε mono-layered-device θα μπορούσαμε να επεκταθούμε κατασκευάζοντας πολλαπλά στρώματα με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των φραγμών δυναμικού που αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα μιας multi-layered διάταξης συγκριτικά με μια double-layered, είναι ότι πλέον μπορούμε να διαχωρίσουμε τα στρώματα που αναλαμβάνουν τη μεταγωγή των φορέων από εκείνο που αναλαμβάνει την εκπομπή του φωτός. Τέτοιες διατάξεις πετυχαίνουν καλύτερη απόδοση και μεγαλύτερη γκάμα χρωμάτων. Επιπλέον με κατάλληλη ρύθμιση της τάσης που εφαρμόζουμε στη διάταξη μπορούμε να επιτύχουμε ακριβή ρύθμιση της ζώνης εκπομπής φωτός, πράγμα που είναι δυνατόν να βελτιώσει την αποδοτικότητα της διάταξης σε πολλές περιπτώσεις. Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο κατασκευάζεται το OLED αποτελείται από υλικό με άκαμπτη ή εύκαμπτη δομή, όπως γυαλί ή πλαστικό. Η εναπόθεση του

υποστρώματος γίνεται στην κορυφή της κατασκευής για να ενεργοποιηθεί η εκπομπή φωτός της διάταξης. Τα άκαμπτα υλικά, συγκρινόμενα με τα εύκαμπτα, έχουν περισσότερα πλεονεκτήματα, λόγω της ικανότητας τους να προστατεύουν την διάταξη από την υγρασία και τον αέρα. Η εξωτερική έκθεση στην υγρασία και στον αέρα χωρίς προστασία μειώνει σημαντικά την απόδοση και τον χρόνο ζωής της διάταξης. Για να αυξήσουμε την έγχυση στην άνοδο (Εικόνα 1.6), εισάγουμε το Hole Injection Layer (HIL) μέσα στο Hole Transport Layer (HTL). Ένα ενεργό HTL τύπου-p μεταφέρει αποτελεσματικά τις οπές στην ζώνη εκπομπής. Τα εξιτόνια περιμένουμε να δημιουργηθούν μέσα στο Emitting layer (EML) και τελικά να εκπέμψουν φως. Είναι δύσκολο να επιτευχθεί ισορροπία ανάμεσα στα φέροντα σωματίδια και για να περιορίσουμε τα φορτισμένα φέροντα χρησιμοποιούμε ένα επιπλέον στρώμα ώστε τελικά να πραγματοποιηθεί μέγιστη ανασύνδεση. Το Electron Transport Layer (ETL) είναι τύπου-n και μεταφέρει τα ηλεκτρόνια στο EML και έτσι έχουμε αύξηση της κινητικότητας των φορτισμένων φερόντων. Το στρώμα έχει επίσης μία λειτουργία μπλοκαρίσματος των οπών και είναι κατάλληλο για τον έλεγχο συγκεκριμένων φορτισμένων φερόντων. Το ETL μπορεί, όπως το HTL, να χρησιμοποιηθεί ως στρώμα εκπομπής. Όπως και οι οπές, έτσι και το Electron Injection Layer (EIL) χρησιμοποιείται για να βοηθήσει τα ηλεκτρόνια να διασχίσουν την περιοχή μεταξύ της καθόδου και του ETL.

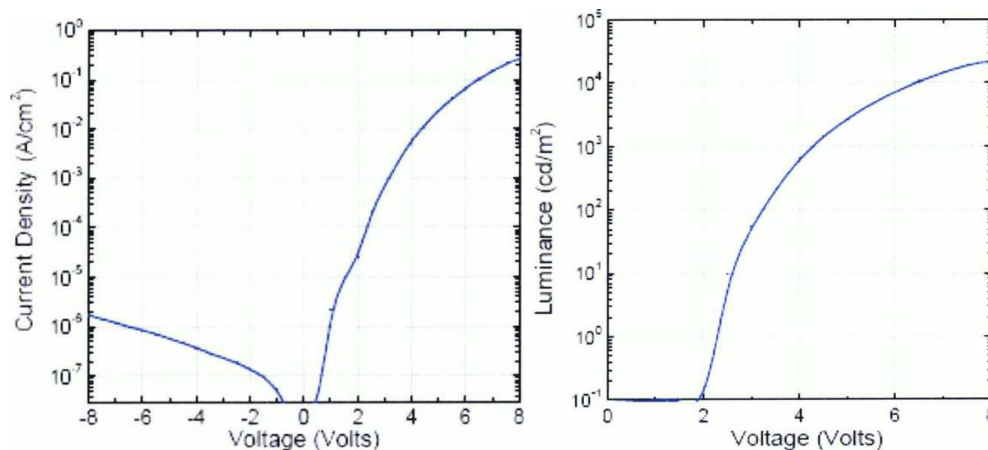


Εικόνα 2-6: Σχηματική δομή ενός OLED πολλαπλών διαστρωματώσεων.

Λόγω της καλύτερης μεταφοράς των ηλεκτρονίων, (που είναι κρίσιμης σημασίας), η διάταξη πολλαπλών στρωμάτων απαιτεί ένα χαμηλότερο ηλεκτρικό πεδίο και οδηγεί σε OLED μεγαλύτερης απόδοσης ισχύος. Είναι επιπλέον πιθανό, να χρησιμοποιήσουμε το ίδιο υλικό και για τα δύο ηλεκτρόδια, με κόστος, όμως, την μειωμένη απόδοση.

2.4 Βασικά μεγέθη χαρακτηρισμού μιας OLED

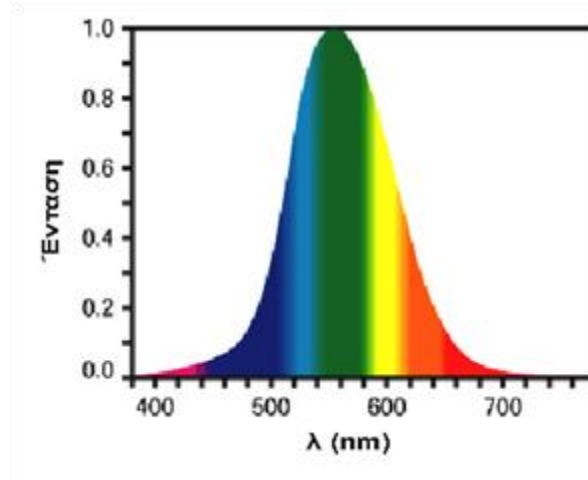
Οι οργανικές διόδους εκπομπής φωτός έχουν παρόμοια ηλεκτρικά χαρακτηριστικά με τις ανόργανες διόδους. Άγουν όταν πολωθούν με τάση ορθής πόλωσης και δεν άγουν για τάση αναστροφής πόλωσης. Έτσι δεν υπάρχει απώλεια ισχύος στην κατάσταση αδράνειας. Παρακάτω παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης και φωταύγειας-τάσης (Σχήμα 2- 7) [14].



Εικόνα 2-7: Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης και φωταύγειας-τάσης

i. Φωτεινότητα (cd/m^2)

Με τον όρο φωτεινότητα περιγράφεται η ένταση του εκπεμπόμενου φωτός από μια πηγή σε σχέση με την ευαισθησία του ανθρώπινου ματιού σε κάθε μήκος κύματος, όπως αυτή αναπαρίσταται από την καμπύλη φωτοπικής απόδοσης που φαίνεται στο Εικόνα 2-8 [15]. Η καμπύλη αυτή έχει σχεδόν Γκαουσιανή μορφή με το μέγιστό της να αντιστοιχεί στο πράσινο-κίτρινο τμήμα του φάσματος, όπου η ανθρώπινη όραση είναι πιο ευαίσθητη, ενώ η ευαισθησία μειώνεται απότομα προς την κόκκινη ή μπλε περιοχή του φάσματος. Η σημασία της καμπύλης αυτής για το σχεδιασμό των διόδων έγκειται στο εξής: Για έναν πράσινο φωτοεκπομπό, ένας συγκεκριμένος αριθμός φωτονίων εκπέμπεται από ένα συγκεκριμένο αριθμό οπτικών ή ηλεκτρικών διεγέρσεων και αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη τιμή φωτεινότητας. Για έναν κόκκινο φωτοεκπομπό, όμως, ο αριθμός των διεγέρσεων στον ίδιο χρόνο πρέπει να είναι αισθητά μεγαλύτερος για να αντιστοιχεί στην ίδια τιμή φωτεινότητας με τον πράσινο. Έτσι, για υλικά με παρόμοιες κβαντικές αποδόσεις φθορισμού, περισσότερα εκπεμπόμενα φωτόνια σημαίνει μεγαλύτερα ρεύματα, τα οποία επιτυγχάνονται σε αυξημένες τάσεις λειτουργίας. Συνεπώς, για να έχουν τα υλικά ίδια λειτουργικά χαρακτηριστικά και ίδια επίπεδα φωτεινότητας πρέπει να έχουν διαφορετικές κβαντικές αποδόσεις (π.χ. τα κόκκινα και μπλε υλικά μεγαλύτερες αποδόσεις από τα πράσινα). Επιπλέον, η εκπομπή φωτός γίνεται από ολόκληρη την επιφάνεια και όχι από ένα σημείο, όπως στους λαμπτήρες πυρακτώσεως, γι' αυτό και η ένταση της φωτεινότητας δίνεται εδώ σε cd/m^2 και όχι σε cd . Γενικά, έχει επικρατήσει να θεωρείται η εκπομπή μιας OLED Λαμπερτιανή, δηλαδή ιστροπική, που σημαίνει ότι η ένταση του εκπεμπόμενου φωτός είναι ίδια ανεξαρτήτως γωνίας μέτρησης/ θέασης σχηματίζοντας ένα τέλειο ημισφαίριο. Αυτό δεν είναι απόλυτα σωστό όμως, καθώς όπως θα αναλυθεί παρακάτω υπεισέρχονται φαινόμενα συμβολής που διαταράσσουν το Λαμπερτιανό προφίλ της διόδου. Τέλος, για το χαρακτηρισμό μιας OLED ενδιαφέρει η μέγιστη τιμή της φωτεινότητας αλλά και ορισμένες τιμές φωτεινότητας ως σημεία αναφοράς όταν δίνονται τιμές τάσης λειτουργίας, αποδόσεων και χρόνων ζωής (π.χ. $100 \text{ cd}/\text{m}^2$, $1.000 \text{ cd}/\text{m}^2$, $10.000 \text{ cd}/\text{m}^2$, $100.000 \text{ cd}/\text{m}^2$ κλπ.).



Εικόνα 2-8: Καμπύλη απόκρισης του ανθρώπινου ματιού στο φως ανάλογα με το μήκος κύματος αυτού

ii. Χαρακτηριστικές τάσεις (V)

A. Ως τάση ανοίγματος της διόδου (turn-onvoltage, V_{on}) ορίζεται η τάση στην οποία ξεκινάει να εκπέμπεται φως. Ιδανικά, η τάση αυτή θα πρέπει να ισούται με: $V_{on} = E_g/e$, όπου E_g το ενεργειακό χάσμα του φωτοεκπέμποντος υλικού σε μονάδες eV και e το φορτίο του ηλεκτρονίου. Συνήθως, η τάση ανοίγματος που καταγράφεται είναι μεγαλύτερη λόγω των φραγμών δυναμικού που υπάρχουν στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίων/οργανικών, αλλά και του περιορισμού που επιβάλλεται από το σύστημα μέτρησης του εκπεμπόμενου φωτός. Έτσι, πρακτικά η V_{on} ορίζεται ως η τάση στην οποία η φωτεινότητα είναι 1 cd/m^2 . Να σημειωθεί ότι μπορεί να αναφερθεί ως V_{on} η τάση στην οποία η φωτεινότητα είναι 0.1 cd/m^2 σε συστήματα χαμηλής φωτεινότητας ή όταν χρησιμοποιούνται πολύ ευαίσθητες φωτοδιόδοι ανίχνευσης και 10 cd/m^2 σε συστήματα υψηλής φωτεινότητας.

B. Η τάση λειτουργίας (operatingvoltage, V_{op}) είναι περισσότερο τεχνολογικής σημασίας και ορίζεται πάλι με βάση τη φωτεινότητα ανάλογα με την εφαρμογή και τον τύπο της διόδου. Έτσι, για χαμηλής φωτεινότητας διατάξεις ορίζεται ως η τάση

που χρειάζεται να εφαρμοστεί για να επιτευχθεί η φωτεινότητα που απαιτείται συνήθως στις επίπεδες οθόνες (100 cd/m^2), ενώ για υψηλής φωτεινότητας διατάξεις που προορίζονται για εφαρμογές φωτισμού επιλέγονται υψηλότερες τιμές αναφοράς (1.000 cd/m^2 ή 10.000 cd/m^2).

iii. Απόδοση

Υπάρχουν τρεις τρόποι να εκφραστεί η απόδοση μιας OLED [16]:

A. Απόδοση φωτεινότητας, η_i (cd/A): δίνεται μέσω της κλίσης του διαγράμματος φωτεινότητας, L (cd/m^2) – πυκνότητας ρεύματος, J (A/m^2) και είναι ένας απλός τρόπος σύγκρισης της απόδοσης των διόδων σε όλη την περιοχή λειτουργίας τους:

$$\eta_i = \frac{L}{J} \quad \text{Εξίσωση 1.1}$$

B. Απόδοση φωτεινής ισχύος, η_p (lm/W): έχει μεγάλη τεχνολογική σημασία καθώς είναι μια ένδειξη της κατανάλωσης της διόδου κατά τη λειτουργία σε μια συγκεκριμένη τάση, V , ή τιμή φωτεινότητας/ρεύματος. Υπολογίζεται από την απόδοση φωτεινότητας η_i σύμφωνα με τον τύπο:

$$\eta_p = \pi \frac{\eta_i}{V} \quad \text{Εξίσωση 1.2}$$

γιατί εφόσον η εκπομπή θεωρείται Λαμπερτιανή ισχύει ότι $1 \text{ cd} = \pi \text{ lm}$.

Γ. Κβαντική απόδοση (%): διακρίνεται σε εσωτερική και εξωτερική κβαντική απόδοση:

Γ1. Εσωτερική κβαντική απόδοση, η_{int} : ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των παραγόμενων φωτονίων μέσα στη συσκευή προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων που

διαρρέουν το εξωτερικό κύκλωμα, μπορεί να μετρηθεί πειραματικά με χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης και ισούται με το γινόμενο [17]:

$$n_{\text{int}} = n_{\text{pl}} n_{\text{s/t}} n_{\text{rec}}$$

Εξίσωση 1.3

όπου:

- n_{pl} , η κβαντική απόδοση της φωτοφωταύγειας
- $n_{\text{s/t}}$, η πιθανότητα σχηματισμού εξιτονίου απλής (singlet) ή τριπλής (triplet) κατάστασης
- n_{rec} , η πιθανότητα επανασύνδεσης (recombination) ηλεκτρονίου-οπής

Γ2. Εξωτερική κβαντική απόδοση, n_{ext} : ορίζεται ως ο λόγος των παραγόμενων φωτονίων που εξέρχονται τελικά από το διαφανές ηλεκτρόδιο προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων που διαρρέουν το κύκλωμα. Ουσιαστικά, πρόκειται για την εσωτερική κβαντική απόδοση πολλαπλασιασμένη με έναν παράγοντα που λαμβάνει υπόψιν την κυματοδηγήση του φωτός στα διάφορα στρώματα, τις εσωτερικές ανακλάσεις και άλλα οπτικά φαινόμενα που συνήθως μειώνουν το ποσοστό του τελικά εκπεμπόμενου φωτός σε σχέση με αυτό που παράχθηκε από το υλικό. Στον υπολογισμό της από την απόδοση φωτεινότητας γίνεται «διόρθωση» του φάσματος με βάση την απόκριση του ματιού ενώ μπορεί επίσης να μετρηθεί πειραματικά με χρήση σφαίρας ολοκλήρωσης, εφόσον όμως καλυφθούν κατάλληλα τα άκρα της διόδου για να καταγραφούν μόνο τα φωτόνια που εξέρχονται από την κατακόρυφη διεύθυνση. Ισχύει:

$$n_{\text{ext}} = n_{\text{int}} n_{\text{c}} \quad \text{Εξίσωση 1.4}$$

όπου, n_{c} είναι η απόδοση απόζευξης του φωτός από τη διάταξη κατά την κατακόρυφη διεύθυνση θέασης (outcoupling).

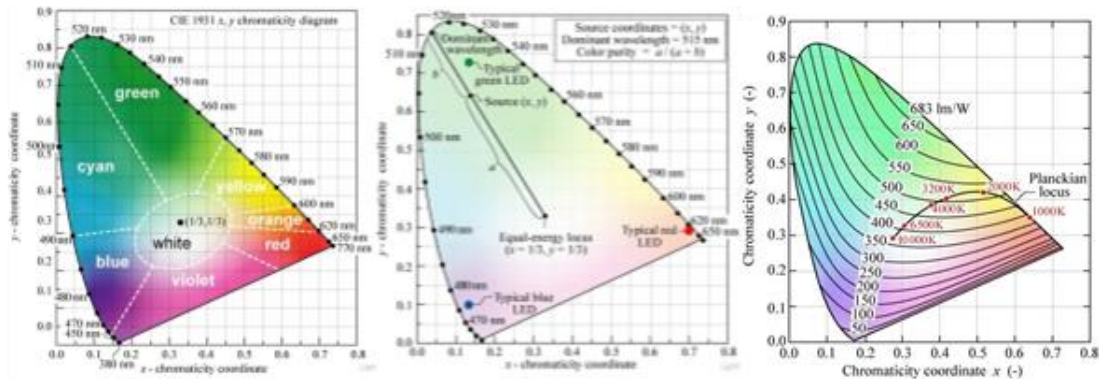
iv. Χρόνος ζωής (ώρες, h)

Ορίζεται συνήθως ως ο χρόνος που μεσολαβεί μέχρι η αρχική φωτεινότητα μιας διόδου να μειωθεί κατά 50% με εφαρμογή σταθερής πυκνότητας ρεύματος. Εναλλακτικά, μπορεί να αποδοθεί και ως ο χρόνος που χρειάζεται για να πέσει η απόδοση ισχύος στο μισό της αρχικής τιμής, διατηρώντας σταθερή τη φωτεινότητα με σταδιακή αύξηση της τάσης (και συνεπώς και του ρεύματος που διαρρέει τη diode). Στη βιομηχανική ορολογία συνηθίζεται να υπολογίζεται ως προς το 70% της εκάστοτε αρχικής τιμής.

v. Χρώμα εκπομπής

A. Ο καθορισμός του χρώματος εκπομπής γίνεται με αναφορά των χρωματικών συντεταγμένων (x,y) , όπως αυτές έχουν καθοριστεί από την Commission Internationale de l'Éclairage (CIE coordinates), και αναπαριστούν τη θέση του χρώματος του εκπεμπόμενου φωτός στο χρωματικό τρίγωνο (Εικόνα 2-8). Αυτές προκύπτουν από την ολοκλήρωση του φάσματος εκπομπής ως προς το μήκος κύματος σε σχέση με την ευαισθησία του ματιού στο κάθε μήκος κύματος (χρώμα).

B. Χρωματικός Δείκτης (Colour Rendering Index, CRI): Σχετίζεται με το «φαινόμενο» χρώμα, δηλαδή με το χρώμα που αντιλαμβανόμαστε να έχει ένα αντικείμενο που φωτίζεται με μια πηγή λευκού χρώματος σε σχέση με το χρώμα του ίδιου αντικειμένου εάν φωτιστεί με μια πρότυπη πηγή (π.χ. πηγή ακτινοβολίας μέλανος σώματος). Αποτελεί δείκτη ποιότητας του λευκού χρώματος και λαμβάνει τιμές στην κλίμακα 0-100, όπου η πρότυπη πηγή λαμβάνει την τιμή 100.



Εικόνα 2-8: Χρωματικά τρίγωνα βάσει συντεταγμένων (x,y) κατά CIE 1931 [18]. Οι συντεταγμένες των «καθαρών» χρωμάτων, που αντιστοιχούν δηλαδή σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, ανήκουν στην περίμετρο του τριγώνου, ενώ το λευκό βρίσκεται στο κέντρο του τριγώνου (0.33,0.33). (α) Διακρίνονται οι περιοχές επτά βασικών χρωμάτων. (β) Διακρίνονται οι τυπικές συντεταγμένες για τα βασικά χρώματα κόκκινο-πράσινο-μπλε (R-G-B), καθώς και ο τρόπος προσδιορισμού του «κυρίαρχου χρώματος εκπομπής» και της «καθαρότητας του χρώματος» με βάση το σημείο του λευκού. (γ) Συσχέτιση της μέγιστης θεωρητικής απόδοσης φωτεινής ισχύος με τις χρωματικές συντεταγμένες.

Για υψηλές αποδόσεις απαιτούνται:

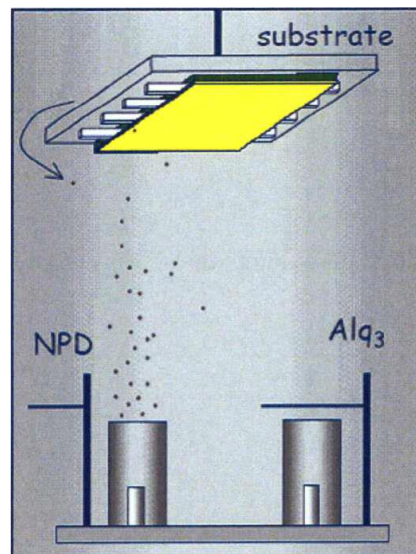
- Ισορροπία στη μεταφορά των δύο τύπων φορτίου
- Υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς σε χαμηλές τάσεις
- Αποδοτικός σχηματισμός εξιτονίων
- Αποδοτική αποσύνθεση των εξιτονίων μέσω εκπομπής ακτινοβολίας

Για την ισορροπία στην μεταφορά των φορτίων θα αναφερθούμε στο επόμενο κεφάλαιο(Κεφάλαιο 3)

2.5 Κατασκευή OLED

(i) OLEDs βασισμένες σε μικρομόρια

Οι διαστρωματώσεις των μικρομορίων κατακάθονται μέσω μίας διαδικασίας εξάχνωσης υπό κενό για να απλωθούν στο υπόστρωμα και να δημιουργήσουν λεπτά υμένα (Εικόνα 2-9). Δημιουργούνται έτσι, παράλληλα στρώματα, τα οποία είναι σημαντικά για το χρόνο ζωής της διάταξης. Ένα μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι δεν μπορεί να γίνει μαζική παραγωγή.



Εικόνα 2-9: Κατασκευή OLED βασισμένη σε μικρομόρια

Μια άλλη τεχνική υπό κενό είναι η επιμετάλλωση, όπου έχουμε καλή ομοιομορφία και καθαρότητα. Σε ένα κενό θάλαμο το οργανικό υλικό ψεκάζεται στο υπόστρωμα με βομβαρδισμό ιόντων, τα οποία εκτινάσσουν τα άτομα και τα μόρια του οργανικού

διαλύματος. Αυτά τα άτομα και τα μόρια θα διαμορφώσουν, κατόπιν, ένα λεπτό υμένιο πάνω στο υπόστρωμα.

(ii) OLED, βασισμένα σε αγωγή πολυμερή

Τα συζευγμένα πολυμερή μπορούν να τοποθετηθούν το κάθε ένα σε μία επιφάνεια μέσω επίστρωσης με εμβάπτιση (Dip-coating) ή επίστρωσης με περιστροφή (Spin-coating) (Σχήμα 2- 18). Η Dip-coating είναι μια μέθοδος, όπου το υπόστρωμα βυθίζεται αργά στο πολυμερές και έτσι έχουμε επικάλυψη των πολυμερών και στις δύο πλευρές. Η Spin-coating πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου με το διάλυμα του πολυμερούς να πέφτει σε μια περιστρεφόμενη πλάκα όπου δημιουργεί μία ομοιόμορφη λεπτή ταινία. Το πάχος των στρωμάτων εξαρτάται από τη σύνθεση του πολυμερούς και τη συγκέντρωση του διαλύματος του πολυμερούς. Κατά την πτώση του πολυμερούς υπάρχει περίπτωση να δημιουργηθούν μη λείες και παράλληλες επιφάνειες και έτσι θα υπάρξει αποσύνθεση της διάταξης, λόγω των διαφορετικών αποστάσεων μεταξύ των ηλεκτροδίων. Αυτή η μέθοδος είναι σαφώς πιο απλή από την μέθοδο στο κενό αέρος, αλλά είναι παράλληλα μια πολύ χρονοβόρα διαδικασία, που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν κατασκευάζουμε μεγάλες ποσότητες. Ένα μειονέκτημα της μεθόδου Spin-coating είναι ότι πρέπει να αφαιρούμε το νερό και το οξυγόνο πριν από την απόθεση των μετάλλων [19]. Επίσης δεν μπορεί να γίνει κατακάθιση στη χαμηλής λειτουργίας μεταλλική κάθοδο μέσω του Spin-coating και έτσι η απόθεση πρέπει να πραγματοποιηθεί υπό κενό.

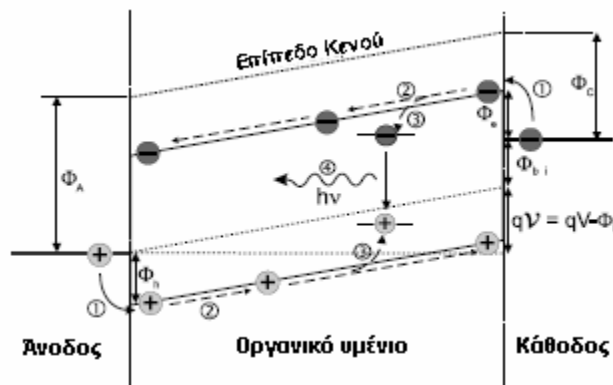


Εικόνα 2-9: Επίστρωση υμενίων με την τεχνική spin-coating

Κεφάλαιο 3

3.1 Βελτιστοποίηση της Απόδοσης με στρώματα μεταφοράς οπών (HTL) και στρωματά μεταφοράς ηλεκτρονίων (ETL)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η εξωτερική κβαντική απόδοση μιας οργανικής διάταξης εκπομπής φωτός δίνεται από τη σχέση: $\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{PL}} \cdot \eta_{\text{s/t}} \cdot \eta_{\text{rec}} \cdot \eta_{\text{c}}$. Συνεπώς, η μεγιστοποίηση της απόδοσης απαιτεί επιμέρους βελτιστοποίηση του καθενός παράγοντα. Προτού αναλυθεί το πώς θα γίνει αυτό, είναι σκόπιμο να αναφερθούν οι βασικές φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία μιας OLED, οι οποίες είναι οι εξής (Εικόνα 3-1) [20].



Εικόνα 3-1: Εκπομπή φωτός σε μια OLED

- 1) Έγχυση των φορέων (ηλεκτρονίων – οπών) από τα ηλεκτρόδια.
- 2) Μεταφορά τους στη ζώνη εκπομπής.
- 3) Επανασύνδεση των φορέων (σχηματισμός εξιτονίου).
- 4) Αποδιέγερση του σχηματισθέντος εξιτονίου με εκπομπή φωτός.

Η έγχυση των φορέων από τα ηλεκτρόδια σχετίζεται με τα ενεργειακά φράγματα στις διεπιφάνειες, ενώ η μεταφορά των φορέων με την ευκινησία αυτών στο εκάστοτε οργανικό υλικό. Λόγω της γενικά χαμηλής ευκινησίας φορέων των οργανικών υλικών σε σχέση με τα ανόργανα, οι μηχανισμοί της έγχυσης και της μεταφοράς των φορέων στο στρώμα εκπομπής είναι αλληλένδετοι σε ότι αφορά τη συνεισφορά τους στην απόδοση της δημιουργίας του εξιτονίου. Επίσης, οι ευκινησίες των φορέων δεν είναι ίσες, με την ευκινησία των οπών να υπερέχει στις περισσότερες περιπτώσεις οργανικών υλικών αυτής των ηλεκτρονίων. Η έγχυση των φορέων μπορεί να γίνει με διάφορους μηχανισμούς, οι οποίοι δύνανται να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με το αν υπάρχει σημαντικός ενεργειακός φραγμός στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/οργανικού για την έγχυση των φορέων ή όχι. Ο ενεργειακός φραγμός για την έγχυση των οπών ή των ηλεκτρονίων (Δ_h , Δ_e) ορίζεται ως η διαφορά του έργου εξόδου της ανόδου ($\varphi_{αν}$) ή της καθόδου ($\varphi_{καθ}$) από το δυναμικό ιοντισμού (ionization potential, IP) ή την ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity, EA), αντίστοιχα, του οργανικού μορίου:

$$\Delta_h = |\text{IP} - \varphi_{αν}| \text{ και } \Delta_e = |\text{EA} - \varphi_{καθ}| \quad \text{Εξίσωση 3.1}$$

Αν $\Delta < 0.1$ eV οι επαφές είναι ωμικές, καθώς δεν υπάρχει ενεργειακός φραγμός στην έγχυση των φορέων και άρα τα ηλεκτρόδια παρέχουν περισσότερους φορείς στη μονάδα του χρόνου από όσους προλαβαίνουν να μεταφερθούν κατά μήκος του οργανικού στρώματος.

Αν $\Delta > 0.1$ eV Το ρεύμα που διαρρέει τη δίοδο περιορίζεται σημαντικά από το ρυθμό έγχυσης των φορέων (**injection limited current**) και το μέγεθος του φραγμού δυναμικού σε κάθε επαφή καθορίζει το είδος των φορέων πλειοψηφίας και μειοψηφίας. Στα περισσότερα οργανικά πολυμερικά υλικά ο φραγμός δυναμικού είναι μεγαλύτερος για την έγχυση των ηλεκτρονίων από ότι για την έγχυση των οπών, άρα, οι οπές είναι οι φορείς πλειοψηφίας.

Η επανασύνδεση των αντίθετων φορέων σε μια OLED μπορεί να εκληφθεί ως μια διμοριακή χημική αντίδραση, ο ρυθμός της οποίας καθορίζεται από το αργότερο

στάδιο, δηλαδή από τη διάχυση, και ονομάζεται *επανασύνδεση κατά Langevin (Langevin type recombination)*. Αυτό προϋποθέτει ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων είναι μικρότερη από μια κρίσιμη ακτίνα r_C στην οποία η ενέργεια της ηλεκτροστατικής έλξης Coulomb μεταξύ ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής.

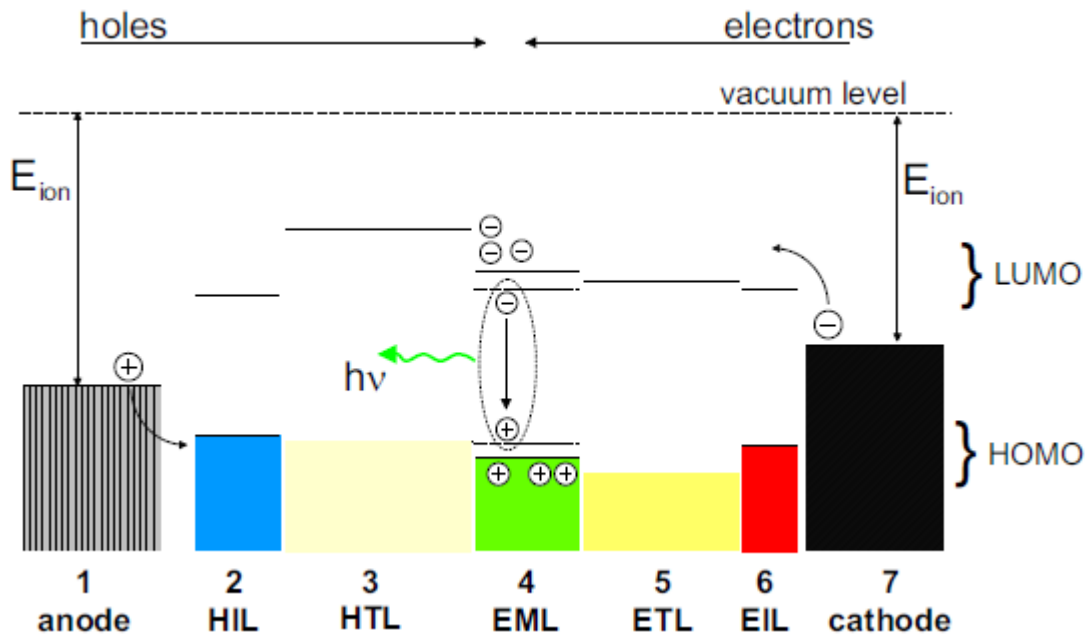
Η απόδοση επανασύνδεσης φορέων μεγιστοποιείται όταν η συγκέντρωση των φορέων στο κυρίως τμήμα του στρώματος εκπομπής είναι μέγιστη αλλά και ισορροπημένη για να μην υπάρχει συνεισφορά από ρεύμα διαρροής στο ολικό ρεύμα. Αυτό είναι εφικτό σε μονοστρωματικές διατάξεις όταν και οι δύο επαφές είναι ωμικές και οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων και των οπών είναι ίσες. Όταν η ευκινησία π.χ. των οπών είναι μεγαλύτερη από αυτήν των ηλεκτρονίων, η απόδοση πάλι θα είναι μέγιστη αλλά η ζώνη επανασύνδεσης θα μεταφερθεί κοντά στο ηλεκτρόδια με τους πιο «αργούς» φορείς, δηλ. εδώ στην κάθοδο, όπου όμως θα υπάρχει αυξημένη πιθανότητα καταστροφής του εξιτονίου ή μη ακτινοβόλου αποδιέγερσής του λόγω πιθανής αλληλεπίδρασής του με το μέταλλο της καθόδου. Όταν τουλάχιστον μία επαφή (π.χ. αυτή που αντιστοιχεί στους φορείς πλειοψηφίας, έστω η άνοδος) είναι ωμική και στην άλλη (κάθοδος) υπάρχει φραγμός δυναμικού, η πιθανότητα επανασύνδεσής τους και άρα η απόδοση της συγκεκριμένης διάταξης μεγιστοποιείται όταν η ευκινησία των φορέων πλειοψηφίας (οπές) είναι μικρότερη από αυτή των φορέων μειοψηφίας (ηλεκτρόνια). Προφανώς η ίδια λογική θα εφαρμοστεί και στην περίπτωση των δύο επαφών με ασύμμετρους ενεργειακούς φραγμούς. Επειδή το απόλυτο ταίριασμα των έργων εξόδου των ηλεκτροδίων με τα ενεργειακά επίπεδα των διαφόρων οργανικών υλικών είναι σπάνιο, ιδιαίτερα στην περίπτωση που είναι επιθυμητό να αποφευχθούν τα δραστικά μέταλλα στην κάθοδο, όπως το Ασβέστιο, υπέρ του πιο αδρανούς αλλά με υψηλότερο έργο εξόδου Αλουμινίου (Πίνακας 3-1), δι- και πολυστρωματικές δομές επιτάσσονται (Εικόνα 3-2). Έτσι, για παράδειγμα, στη διεπιφάνεια του οργανικού με την κάθοδο παρεμβάλλεται ένα στρώμα έγχυσης/μεταφοράς ηλεκτρονίων/παρεμπόδισης των οπών (electron injecting/transporting/hole blocking layer, EIL/ETL/HBL). Το υλικό που θα παίζει αυτό το ρόλο θα επιλεγεί πρωτίστως με βάση τα ενεργειακά του επίπεδα, δηλαδή θα πρέπει να έχει σχετικά υψηλή ηλεκτρονιακή συγγένεια (LUMO level) και υψηλή

Element	Ionization potential [eV]	Preferred work function [eV]
Cs	3.89	2.14
K	4.34	2.30
Ba	5.21	2.70
Na	5.14	2.75
Ca	6.11	2.87
Li	5.39	2.90
Mg	7.65	3.66
In	5.79	4.12
Ag	7.58	4.26
Al	5.99	4.28
Nb	6.88	4.30
Cr	6.77	4.50
Cu	7.73	4.65
Si	8.15	4.85
Au	9.23	5.10

Πίνακας 3-1: Ηλεκτρονικές ιδιότητες τυπικών μεταλλικών ηλεκτροδίων [21]

ενέργεια ιοντισμού (HOMO level). Με τον τρόπο αυτό μπορεί να επιτευχθεί έμμεση ενίσχυση του ρυθμού έγχυσης ηλεκτρονίων στην κάθοδο ως εξής: οι φορείς πλειοψηφίας (οπές) θα συσσωρευτούν στη διεπιφάνεια ενεργού στρώματος (emitting layer, EML)/HBL (κάτι αντίστοιχο με τη συσσώρευση φορτίου στις πλάκες ενός επίπεδου πυκνωτή) μιας και δε θα μπορούν να περάσουν τον νέο φραγμό δυναμικού που επιβλήθηκε, λόγω της μεγάλης διαφοράς του HOMO του HBL και του επιπέδου Fermi του μετάλλου της καθόδου. Αυτό θα επιφέρει χωρική ανακατανομή του ηλεκτρικού πεδίου και ενίσχυσή του κοντά στην κάθοδο, με αποτέλεσμα ευκολότερη έγχυση ηλεκτρονίων και ταυτόχρονα σημαντική μείωση του ρεύματος διαρροής, μιας και οι φορείς πλειοψηφίας δεν θα φτάνουν πλέον στην κάθοδο για να αποφορτιστούν. Αντίστοιχα, μπορεί να ενισχυθεί και η έγχυση των οπών με χρήση ενός ενδιάμεσου στρώματος έγχυσης/μεταφοράς οπών/παρεμπόδισης ηλεκτρονίων (hole injecting/transporting/electron blocking layer, HIL/HTL/EBL). Οι ιδιότητες έγχυσης του ενός φορέα και παρεμπόδισης του άλλου μπορούν να μη συνυπάρχουν στην ίδια χημική ένωση αλλά να εναποτεθούν ως ξεχωριστά διαδοχικά στρώματα. Συνεπώς, προκύπτουν πολυστρωματικές διατάξεις (Εικόνα3-2) που έχουν υψηλές αποδόσεις αλλά εξαιρετικά περίπλοκη κατασκευή (stacked OLEDs). Αποτελούνται, συνήθως,

από μόρια μικρού μοριακού βάρους, τα οποία εναποτίθενται με εξάχνωση, έτσι ώστε να ρυθμίζεται εύκολα το πάχος τους (συνήθως είναι της τάξης των μερικών δεκάδων nm) και, κυρίως, να μη διαταράσσεται το προηγούμενο στρώμα με την εναπόθεση του επόμενου.



Εικόνα 3-2: Ιδανική ευθυγράμμιση ενεργειακών επιπέδων διαδοχικών υμενίων καθένα από τα οποία επιτελεί συγκεκριμένο λειτουργικό ρόλο για επίτευξη υψηλών αποδόσεων σε πολυστρωματικές (stacked) OLEDs.

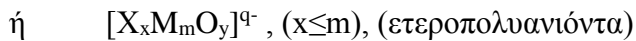
Παρόλα όσα αναφέρθηκαν οι περισσότερες OLEDs αποτελούνται από μικρότερο αριθμό στρωμάτων από όσων φαίνονται στην Εικόνα 3-2. Αυτό έγγυται στο γεγονός ότι μερικά οργανικά μόρια συνδυάζουν τις ιδιότητες που αναφέραμε σε ένα μόνο στρώμα. Παράδειγμα το TPD χρησιμοποιείται ως στρώμα έγχυσης, μεταφοράς οπών (HIL, HTL) και ως στρώμα παρεμπόδισης οπών (EBL). Αντίθετα το Alq₃ χρησιμοποιείται ως στρώμα έγχυσης, μεταφοράς ηλεκτρονίων (EIL, ETL) και ως στρώμα εκπομπής (EML) [22].

3.2 Πολυοξομεταλλικές ενώσεις

3.2.1 Γενικά

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις (POM) ή όπως αλλιώς αναφέρονται, πολυοξοανιόντα, είναι αρνητικά φορτισμένα ολιγομερή συσσωματώματα (aggregates) ιόντων οξυγόνου και κατιόντων στοιχείων μετάπτωσης, ευρισκόμενα συνήθως τα τελευταία στην d^0 ηλεκτρονιακή διαμόρφωση. Τα πολυοξοανιόντα βρίσκονται με τη μορφή οξέων ή αλάτων όπου το κατιόν δύναται να είναι ανόργανο ή να εμπεριέχει οργανική υδρόφοβη ομάδα π.χ. $N(C_4H_9)_4^+$ κτλ. Χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυοξομεταλλικών αλάτων είναι η δυνατότητα διακύμανσης του υδρόφιλου ή υδρόφοβου αντίστοιχα χαρακτήρα τους με την εισαγωγή σε αυτά, διαφορετικής υφής κατιόντων. Έτσι τα άλατα των POM με μικρά κατιόντα είναι υδατοδιαλυτά, ενώ όταν στα άλατα έχουμε ογκώδη κατιόντα (όπως Ba_2^+ και Pb_2^+) τότε αυτά είναι συνήθως δυσδιάλυτα στο H_2O . Επίσης, άλατα των POM με κατιόντα υδρόφοβα [π.χ. το $(N(C_6H_{13})_4)^+$], διαλύονται σε αρκετό αριθμό οργανικών διαλυτών διαφορετικής πολικότητας όπως τα CH_3CN , C_6H_6 , DMF , $EtOH$ κτλ. Τέλος τα POM υπό τη μορφή οξέων, είναι ευδιάλυτες τόσο στο νερό όσο και σε πολλούς οργανικούς διαλύτες.

Ο γενικός τους τύπος είναι:



Το M είναι συνήθως μολυβδαίνιο ή βολφράμιο και σπανιότερα βανάδιο, νιόβιο ή ταντάλιο. Υπάρχουν επίσης μικτά πολυανιόντα με γενικούς τύπους $[M_mM_nO_y]^{p-}$ και $[X_xM_mM'_nO_y]^{q-}$ όπου το M' μπορεί να είναι ένα από τα μέταλλα που αναφέρθηκαν και για το M . Τα μέταλλα αυτά βρίσκονται στις υψηλότερες (d^0 , d^1) οξειδωτικές τους

καταστάσεις. Σε αντίθεση με τον περιορισμένο αριθμό των στοιχείων που μπορούν να βρίσκονται στη θέση M (και M') το ονομαζόμενο ετεροάτομο X μπορεί να είναι ένα από 64 περίπου στοιχεία που προέρχονται από όλες τις ομάδες του περιοδικού πίνακα εκτός αυτής των ευγενών αερίων. Αν ληφθούν υπόψη τα δυνατά είδη με διαφορετικούς λόγους m/x, διαφορετικά άτομα M, διαφορετικά ετεροάτομα X, καθώς και τα μικτά πολυανιόντα, το πεδίο ειδικά των ετεροπολυανιόντων εμφανίζεται τεράστιο. Έτσι έχουμε τα ετεροπολυανιόντα με γενικούς τύπους: XM_6O_{24} ($x/m = 1/6$) (δομή Evans), $XM_{12}O_{40}$ ($x/m = 1/12$) (δομή Keggin), $X_2M_{18}O_{62}$ ($x/m = 2/18$) (δομή Dawson) και ούτω καθεξής. Τα ετεροπολυανιόντα του W και Mo της ίδιας κατηγορίας, παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες στις χημικές ιδιότητες και την κρυσταλλική δομή.

Μερικές από τις σημαντικότερες ιδιότητες των POM είναι:

- Το μεγάλο σχετικά μέγεθος τους.
- Η διαλυτότητα τους τόσο στο νερό όσο και σε οργανικούς διαλύτες.
- Η θερμική σταθερότητα τους στην στερεά κατάσταση.
- Η σχετικά χαμηλή τοξικότητα τους.
- Η συμπεριφορά των οξέων των (POM) ως ισχυρά οξέα κατά Brønsted.
- Οι αντιστρεπτές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες τους.
- Το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα των ανηγμένων μορφών τους.
- Το χαμηλό τους κόστος.
- Η μεταβλητότητα των παραπάνω χαρακτηριστικών συναρτήσει της σύστασης τους, αλλά και των συνθηκών του συστήματος στο οποίο μετέχουν.

3.2.2 Κατάταξη, γραφή, ονοματολογία ετεροπολυανιόντων

Τα ετεροπολυανιόντα αποτελούν όπως είδαμε και προηγουμένως μία μεγάλη κατηγορία ιοντικών ειδών. Η ονοματολογία και κατάταξη των μελών της συναντά επομένως αρκετές δυσκολίες. Ο λόγος X:M (ή X:M+M') χρησιμοποιείται συνήθως για να καταταγούν τα ετεροπολυανιόντα σε σειρές. Οι κυριότερες και καλύτερα μελετημένες είναι οι 1:12, 2:18, 1:6, 1:9. Αρκετά κοινές είναι και οι 1:11, 2:17 που

προέρχονται από ελεγχόμενη διάσπαση των 1:12 και 2:18 αντίστοιχα. Η φύση του ετεροατόμου X χρησιμοποιείται επίσης για την κατάταξη των ετεροπολυανιόντων.

Διακρίνουμε κυρίως ετεροάτομα που ενώνονται τετραεδρικά (π.χ. P, As, Ge, Si κλπ.) και ετεροάτομα που ενώνονται οκταεδρικά (συνήθως στοιχεία μετάπτωσης) μέσα στο πλέγμα του ετεροπολυανιόντος. Πιο σπάνια συναντώνται ετεροάτομα εικοσαεδρικά ενωμένα. Ετεροπολυανιόντα που ανήκουν στην ίδια σειρά και περιέχουν ετεροάτομο X ενωμένο με τον ίδιο τρόπο παρουσιάζουν συνήθως ομοιότητα στην δομή και περιέχουν ίδιο αριθμό ατόμων οξυγόνου. Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε σχεδόν αποκλειστικά με ετεροπολυανιόντα που ανήκουν στις σειρές 1:12 και 2:18 και έχουν ετεροά-τόμοτετραεδρικά ενωμένο. Στην περίπτωση αυτή οι μοριακοί τύποι είναι αντίστοιχα $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ και $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{m-}$. Επειδή ο αριθμός ατόμων οξυγόνου είναι πάντα ο ίδιος για την συγκεκριμένη σειρά συχνά θα παραλείπεται. Επίσης, σε ό,τι αφορά τη γραφή, οι ετεροπολυενώσεις, γενικά, θα γράφονται και HPC από το αγγλικό Heteropoly Compound, τα ετεροπολυανιόντα, γενικά, HPA από το αγγλικό Heteropoly Anion και οι ανηγμένες ετεροπολυενώσεις (που ονομάζονται και μπλε ετεροπό-λυ όπως θα δούμε στη συνέχεια) HPB από το αγγλικό Heteropoly Blue. Η ονομασία των ετεροπολυανιόντων και των ετεροπολυενώσεων, σύμφωνα με αποφάσεις της IUPAC[23], αρχίζει με αραβικό αριθμό που δείχνει τον αριθμό των μετάλλων M. Ο αριθμός αυτός ακολουθείται από το όνομα του M και, συνέχεια ατιό το όνομα του απλού ανιόντος (ή οξέος) που περιέχει το X στην αντίστοιχη οξειδωτική κατάσταση. Σε περίπτωση αβεβαιότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν λατινικοί αριθμοί για να δείξουν την οξειδωτική κατάσταση του ετεροατόμου.

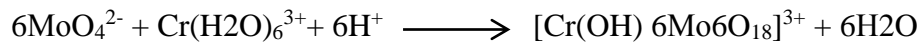
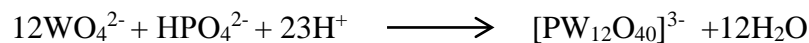
Παραδείγματα:

$\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	12 - βολφραμοπυριτικό οξύ
$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	18 - βολφραμοδιφωσφορικό (V) ανιόν
$[\text{PMoV}_2\text{O}_{40}]^{5-}$	10 - μολυβινοδιβαναδοφωσφορικό (V) ανιόν

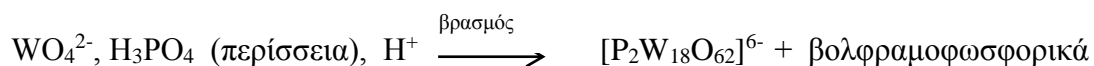
Ο αραβικός αριθμός συχνά στην αγγλική βιβλιογραφία αντικαθίσταται από ελληνικό πρόθεμα π.χ. 12 -> dodeca, 10 -> deca κλπ. Πολλές φορές, κυρίως στην παλιά βιβλιογραφία, χρησιμοποιούνται ονόματα όπου δεν αναφέρονται οι αναλογίες ατόμων στο πολυανιόν (π.χ. βολφραμοφωσφορικό οξύ) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συγχύσεις. Σήμερα, που η γνώση για τη δομή των πολυανιόντων έχει προχωρήσει αρκετά, ακόμα και η ονομασία που αναφέραμε προηγουμένως δεν είναι επαρκής και αναζητείται τρόπος ονοματολογίας που να δίνει περισσότερες πληροφορίες για τη δομή της ένωσης και να χαρακτηρίζει τα συντακτικά ισομερή [50].

3.2.3 Γενικές μέθοδοι παρασκευής

Η περισσότερο συνηθισμένη μέθοδος παρασκευής βασίζεται στην οξύνιση και πιθανώς θέρμανση υδατικών διαλυμάτων απλών οξοανιόντων του Μ και ενώσεων του Χ: π.χ.

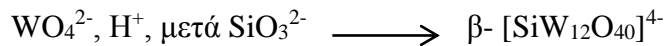
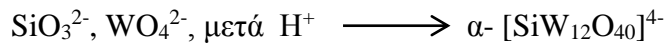


Σε πολλές περιπτώσεις οι σταθερές ισορροπίας και οι ταχύτητες σχηματισμού είναι αρκετά μεγάλες ώστε η απλή ανάμιξη και οξύνιση στοιχειομετρικών ποσοτήτων των συστατικών σε θερμοκρασία δωματίου να είναι αρκετή. Όμως, αν και η στοιχειομετρία που υποδεικνύεται από τη σύσταση του επιθυμητού προϊόντος είναι συχνά ένας καλός οδηγός για το σχεδιασμό της σύνθεσης, σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αναγκαία η προσθήκη κάποιου αντιδραστηρίου σε περίσσεια. Ακόμη ο προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας ή του pH π.χ.

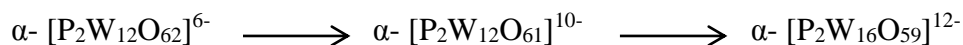




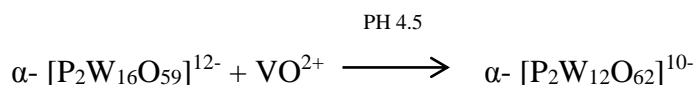
Σημαντική επίσης μπορεί να είναι η σειρά με την οποία προστίθενται τα αντιδραστήρια:



Σε ορισμένες επίσης περιπτώσεις είναι επιθυμητή η χρήση καταλύτη για να ενισχύσει την πορεία σχηματισμού ενός συγκεκριμένου προϊόντος. Άλλοτε πρέπει να αποφύγουμε τη χρήση ανόργανου οξέος για να μην προσθέσουμε ένα ακόμη ανιόν στο διάλυμα, οπότε πρέπει να καταφύγουμε σε προσθήκη του κατάλληλου ανυδρίτη (V_2O_5 , MoO_3 , WO_3) αντί του αντίστοιχου απλού ανιόντος, ή και σε άλλες μεθόδους. Γενικά, κάθε συγκεκριμένη πορεία παρασκευής έχει πάντα τα ιδιαίτερα δικά της χαρακτηριστικά. Το σχηματισμό στο διάλυμα του επιθυμητού προϊόντος ακολουθεί ο διαχωρισμός του. Στην περίπτωση παρασκευής αλάτων αυτός επιτυγχάνεται με προσθήκη κατάλληλου για την περίπτωση κατιόντος, π.χ. αλκαλιμετάλλων, αμμωνίου, τετρααλκυλαμμωνίου, ώστε να ακολουθήσει καταβύθιση. Σε περίπτωση παρασκευής ελευθέρων οξέων - που συχνά είναι αρκετά σταθερά ώστε να κρυσταλλωθούν από υδατικό διάλυμα- χρησιμοποιείται η λεγόμενη "αιθερική" μέθοδος [25-26]. Αυτή βασίζεται στο σχηματισμό σε ισχυρά όξινο περιβάλλον αιθερικής ένωσης του ετεροπολυοξέος που σχηματίζει ξεχωριστή στιβάδα και έτσι διαχωρίζεται. Εκτός από τη μέθοδο που βασίζεται στην ανάμιξη απλών ενώσεων των συστατικών, για το σχηματισμό ετεροπολυανιόντων σε διάλυμα χρησιμοποιείται και η μέθοδος που βασίζεται στον ενδιάμεσο σχηματισμό "ελλειπτικών" πολυανιόντων. Σύμφωνα με αυτή, προσθήκη ελεγχόμενης ποσότητας βάσης σε διαλύματα ήδη σχηματισμένων πολυανιόντων οδηγεί σε "ελλειπτικά" πολυανιόντα π.χ.



Στη συνέχεια αυτά χρησιμοποιούνται για άλλες συνθέσεις:



Συνθέσεις ισοπολυανιόντων έχουν αναφερθεί και σε μη υδατικά διαλύματα. Πρόσφατα έχει επίσης αναφερθεί και μέθοδος φωτοχημικής παραγωγής νέων ισοπολυμολυβδαινικών ανιόντων [27]. Οι μέθοδοι αυτές δεν έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα, τουλάχιστον σε ευρεία κλίμακα, για παρασκευές ετεροπολυανιόντων.

3.2.4 Γενικά χαρακτηριστικά - μέθοδοι μελέτης - διαλύματα ετεροπολυανιόντων

Τα ετεροπολυανιόντα είναι ιοντικά είδη μεγάλου μεγέθους ($6\text{-}25\text{\AA}^0$) και μεγάλου μοριακού βάρους (1000-10000). Σε συγκεκριμένες συνθήκες είναι σταθερά τόσο στον αέρα (σε στερεά μορφή) όσο και σε διάλυμα. Ειδικότερα, σε κρυσταλλική μορφή βρίσκονται υπό μορφή αλάτων ή οξέων και είναι συχνά υδατωμένα (με μέχρι και 50 μόρια νερού ανά ανιόν). Ο αριθμός των μορίων νερού ανά ετεροπολυένωση ποικίλλει ανάλογα με τις συνθήκες κρυστάλλωσης. Η αναλογία όμως κατιόν : ανιόν είναι πάντα καλά καθορισμένη. Οι κρυσταλλικές αυτές ενώσεις διαλύονται εύκολα στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες που περιέχουν άτομο Ο: κετόνες, αιθέρες, αλκοόλες κλπ. Συγκεκριμένα, τα ελεύθερα οξέα είναι εξαιρετικά διαλυτά στο νερό, ενώ η διαλυτότητα των αλάτων εξαρτάται από το μέγεθος του κατιόντος: όσο μεγαλύτερο είναι το κατιόν τόσο λιγότερο διαλυτό είναι το άλας στο νερό. Η διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες ποικίλει ανάλογα με την ετεροπολυένωση και το συγκεκριμένο διαλύτη. Η μελέτη των πολυανιόντων σε διάλυμα γίνεται με τη βοήθεια πολλών μεθόδων και τεχνικών. Αναφέρουμε χαρακτηριστικά: τιτλοδοτήσεις οξινοβασικές ή οξειδοαναγωγικές, πολαρογραφία και βολταμετρία, κρυσκοπία, περίθλαση ακτινών X, ηλεκτρονική και δονητική φασματοσκοπία, NMR, ESR. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τέτοιων μελετών τα ανιόντα είναι πολύ σταθερά ή

κινητικά αδρανής ως προς όξινη υδρόλυση πράγμα που επιτρέπει και την παρασκευή οξέων τους σε κρυσταλλική μορφή: Τα οξέα αυτά, που όπως είδαμε είναι εξαιρετικά διαλυτά στο νερό, έχουν και μεγάλες σταθερές διάστασης ($pK < 0$). Αντίθετα με ότι συμβαίνει σε όξινο περιβάλλον, τα πολυανιόντα αυτά είναι ευαίσθητα σε αλκαλική υδρόλυση: π.χ.



Το pH στο οποίο αρχίζει η αποικοδόμηση του ετεροπολυανιόντος ποικίλει ανάλογα με την φύση του. Γενικά παρατηρείται ότι τα ετεροπολυανιόντα του W είναι σταθερά σε πιο ευρεία περιοχή pH από εκείνα του Mo. Επίσης τα ανηγμένα ετεροπολυανιόντα είναι, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, σταθερότερα από τα αντίστοιχα οξειδωμένα σε υψηλά pH. Η κατάσταση είναι πιο πολύπλοκη στην περίπτωση των μικτών ετεροπολυανιόντων όπου η σταθερότητα τους εξαρτάται από τη φύση των M και M' όπως και από το X. Σε μερικές πάντως περιπτώσεις ένα ανιόν του τύπου $PM_{12-x}M'_xO_{40}^{4-}$, $x \neq 0$ είναι σταθερότερο από εκείνο με $x=0$. Τέτοια είναι η περίπτωση του $PMo_{10}V_2^{5-}$ ως προς το PMo_{12}^{3-} [28]. Τα μικτά ετεροπολυανιόντα γενικά υφίστανται διάσπαση τόσο σε αλκαλικό όσο και σε ισχυρά όξινο περιβάλλον. Ενδεικτικά αναφέρουμε δύο αντιδράσεις διάσπασης όπως ακριβώς γράφονται από τους Courtin κ.ά. για περίπτωση ετεροπολυοξέων [29].



Επίσης σε περιπτώσεις μικτών ετεροπολυενώσεων η αυξημένη σταθερότητα των ανηγμένων ετεροπολυανιόντων σε υψηλό pH συνοδεύεται από αντίστοιχη αστάθεια σε χαμηλό pH, σε σχέση πάντα με τα αντίστοιχα οξειδωμένα ανιόντα. Τέλος έχει

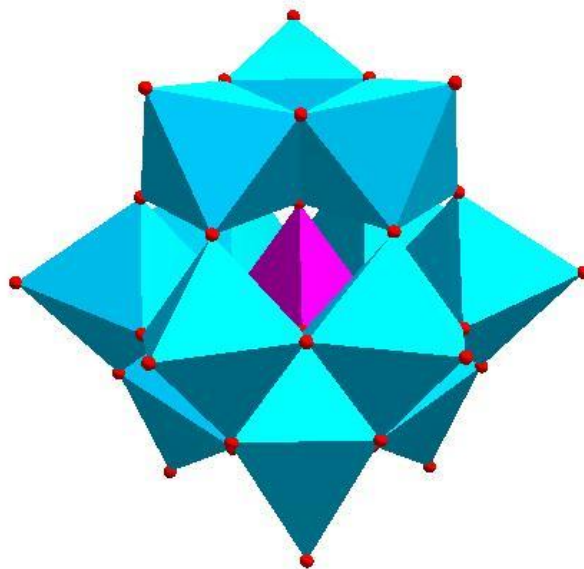
πιστοποιηθεί ως προς την σταθερότητα ότι ετεροπολυανιόντα που είναι ασταθή σε καθαρά υδατικό διάλυμα είναι σταθερά σε μικτούς διαλύτες (νερό-οργανικό).

3.2.5 Δομή ετεροπολυανιόντων

Οι δομές των ετεροπολυανιόντων περιγράφονται συνήθως ως συγκροτήματα πολυέδρων MO_n που έχουν στο κέντρο τους το μεταλλικό ιόν και συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών κορυφών και ακμών. Σύμφωνα με τον Pore [30] οι αρχές που φαίνεται να καθορίζουν τις δομές αυτές είναι οι ίδιες που απαντώνται σε εκτεταμένα ιοντικά πλέγματα: ηλεκτροστατικές και σχέσεις ακτίνας - αριθμού σύνταξης. Στην περίπτωση των πολυανιόντων παρατηρείται συνήθως αριθμός σύνταξης έξι. Οι κατά Shannon - Prewitt ιοντικές ακτίνες των ιόντων V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} που κυρίως σχηματίζουν πολυανιόντα είναι σε συμφωνία με το γεγονός αυτό. Ο Lipscomb [31] ήταν αυτός που παρατήρησε μερικά χρόνια πριν ότι κανένα πολυανιόν δεν περιέχει οκτάεδρα MO_6 με περισσότερα από 2 μη μοιρασμένα (εξωτερικά) άτομα Ο και πρότεινε το χαρακτηριστικό αυτό σαν γενικό για όλες τις δομές των πολυανιόντων. Αν και αρκετές καινούργιες δομές έχουν αναφερθεί από τότε, καμία δεν παραβιάζει την αρχή αυτή του Lipscomb. Η ύπαρξη π δεσμού του μετάλλου με το εξωτερικό οξυγόνο μπορεί να δώσει εξήγηση την αρχή αυτή σύμφωνα με τον Pore ο οποίος υποστηρίζει ότι η ύπαρξη του δεσμού αυτού παίζει σημαντικό ρόλο στην σταθεροποίηση των δομών των πολυανιόντων. Μία χρήσιμη τέλος παρατήρηση μας επισύρει την προσοχή στην ομοιότητα δομής μεταξύ των MO_6 οκταέδρων των πολυανιόντων και των μονοπυρηνικών οξοσμπλόκων MO_5 και MO_2L_4 . Στα οξοσμπλόκα MO_5 για παράδειγμα το μέταλλο Μ σχηματίζει ισχυρό διπλό δεσμό με το Ο και η συνολική συμμετρία είναι C_{4v} με άξονα που περνά κατά μήκος του δεσμού $M=O$. Αντίστοιχη όπως θα δούμε στη συνέχεια είναι η κατάσταση στα οκτάεδρα των πολυανιόντων με δομή Keggin ή Dawson.

Δομή Keggin

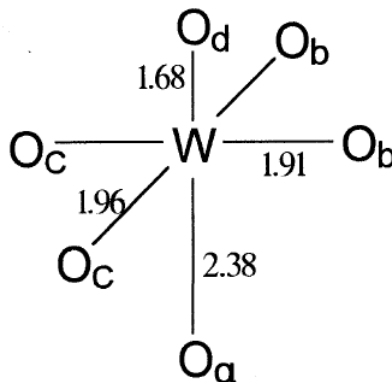
Το 1933 ο Keggin [32] δημοσίευσε μια εργασία στην οποία προσδιόριζε με τη βοήθεια ακτίνων X, τη δομή για το $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$. Η δομή αυτή βρέθηκε ότι ακολουθείται απ' όλες τις 1/12 ετεροπολυενώσεις με γενικό τύπο $(XM_{12}O_{40})^{(8-n)-}$, όπου (η) η οξειδωτική κατάσταση του κεντρικού ατόμου X. Η δομή Keggin έχει για τις πολυξοβολφραμικές ενώσεις, συμμετρία Td. Στην δομή αυτή (Εικόνα 3-3), το ετεροάτομο X είναι "τοποθετημένο" στο κέντρο ενός τετραέδρου XO_4 . Ακολούθως, το τετράεδρο XO_4 περιβάλλεται από 12 MO_6 οκτάεδρα, τα οποία ανά τρία "σχηματίζουν" τέσσερις ομάδες M_3O_{13} (όπου εδώ $M=W$).



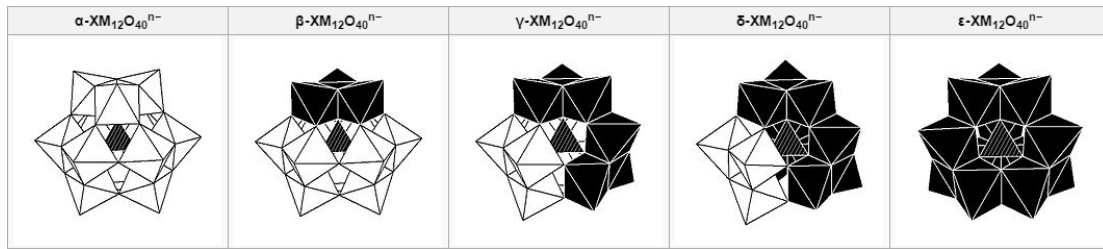
Εικόνα 3-3: Δομή Keggin

Η μελέτη της ένωσης $K_5[Co^{3+}W_{12}O_{40}] \cdot 20 H_2O$ έδειξε ότι τα άτομα βολφραμίου στα οκτάεδρα WO_6 είναι μετατοπισμένα προς το εξωτερικό του ανιόντος. Η παραμόρφωση αυτή αποδείχτηκε από τον Smith που μέτρησε με περίθλαση νετρονίων τα μήκη δεσμών της ένωσης $a-K_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$ (Εικόνα 3-4). Στην εικόνα αυτή το O_a αντιστοιχεί σε άτομο οξυγόνου που ανήκει στα 3 οκτάεδρα WO_6 της ίδιας τριάδας W_3O_{13} και στο κεντρικό τετράεδρο, το O_b σε άτομο οξυγόνου που ανήκει σε 2 οκτάεδρα διαφορετικών ομάδων W_3O_{13} , το O_c σε άτομο οξυγόνου που ανήκει σε δύο οκτάεδρα της ίδιας ομάδας και τέλος O_d , αντιστοιχεί σε εξωτερικό άτομο οξυγόνου. Όπως φαίνεται λοιπόν στην εικόνα αυτή το άτομο του βολφραμίου είναι τοποθετημένο $0,3A^0$ πάνω από το επίπεδο των τεσσάρων ισημερινών οξυγόνων, τα οποία βρίσκονται στις γωνίες ενός "καλού τετραγώνου".

Το μήκος του δεσμού $M-O_a$ εξαρτάται από το κεντρικό άτομο X η φύση του οποίου επηρεάζει πρώτα την ισχύ του δεσμού $X-O_a$. Ο δεσμός $M-O_d$ έχει έντονα τα χαρακτηριστικά του π δεσμού. Έχει επίσης αποδειχθεί η ύπαρξη ισομερών. Έτσι η δομή που δείχνεται στο σχήμα 1 είναι η α -μορφή. Έχουν προταθεί τέσσερα ακόμη ισομερή, ονομαζόμενα β , γ , δ και ϵ (Εικόνα 3-5) [33-34]. Οι ισομερείς αυτές μορφές προκύπτουν από την α όταν 1, 2, 3 ή 4 αντίστοιχα τριάδες.



Εικόνα 3-4: Δίδονται τα μήκη δεσμών σε A^0 και η γεωμετρία των παραμορφωμένων οκτάεδρων στο ετεροπολυανιόν $(SiW_{12}O_{40})^{4-}$.

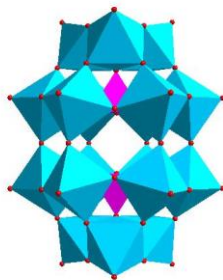


Εικόνα 3-5: Τα 5 ισομερή της δομής Keggin.

Δομή Dawson

Η δομή Dawson [35] χαρακτηρίζει όλες τις (2/18) ετεροπολυενώσεις με γενικό τύπο $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$. Η συνολική συμμετρία της δομής Dawson είναι D_{3h} και έχει σχήμα ελλειψοειδές. Αυτή η δομή μπορεί να προκύψει απ' τη δομή Keggin ακολουθώντας τα εξής βήματα:

- I. Από ένα ανιόν Keggin, αφαιρούμε τρία οκτάεδρα MO_6 που ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες M_3O_{13} . Τα απομακρυνόμενα οκτάεδρα είναι γειτονικά μεταξύ τους και έχουν κοινές κορυφές. Η προκύπτουσα κατ' αυτόν τον τρόπο μονάδα, έχει τον τύπο XM_9O_{34} .
- II. Η ένωση δύο τέτοιων μονάδων, μέσω των ελευθέρων ατόμων οξυγόνου που έχουν προκύψει, δίνει το "διμερές" $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$, που αποτελεί τη δομή Dawson (Εικόνα 3-6).



Εικόνα 3-6: Δομή Dawson

Σε αυτήν τη δομή τα δύο υπάρχοντα τετράεδρα XO_4 δεν είναι ενωμένα μεταξύ τους, ενώ από τα 18 οκτάεδρα MO_6 του ετεροπολυανιόντος, τα έξι από αυτά βρίσκονται στους πόλους του "μεγάλου" άξονα και τα υπόλοιπα δώδεκα γύρω από το ισημερινό επίπεδο συμμετρίας. Αν στην περιγραφόμενη δομή που αποτελεί το α-ισομερές, η "μισή μονάδα" του ανιόντος περιστραφεί κατά 60° γύρω από τον κύριο άξονα που διέρχεται απ' τα δύο ετεροάτομα X, τότε προκύπτει το β-ισομερές.

Πειραματικό μέρος

Κεφάλαιο 4

4.1 Πρωτόκολλο Κατασκευής OLED

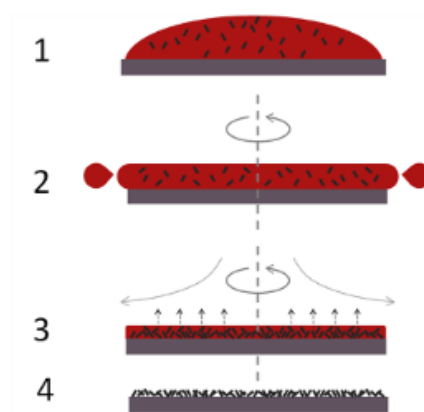
4.1.1 Καθαρισμός Υποστρώματος ITO

Ο καθαρισμός του υποστρώματος ITO είναι πολύ σημαντικός και επηρεάζει ποικιλοτρόπως τη σταθερότητα και την καλή λειτουργία της διάταξης. Ακαθαρσίες, οργανικά υπολείμματα ή ακόμα και μια πολύ τραχεία επιφάνεια οδηγούν σε αστοχία της διόδου, καθώς η μορφολογία του ITO μεταφέρεται και στα επόμενα οργανικά υμένια. Το πρωτόκολλο καθαρισμού των υποστρωμάτων γυαλί/ITO που ακολουθήθηκε στην κατά την κατασκευή των διόδων ήταν:

- i. Απιονισμένο νερό
- ii. Ακετόνη
- iii. Ισοπροπανόλη
- iv. Στέγνωμα με ροή αζώτου.

4.1.2 Εναπόθεση Ενεργών Στρωμάτων

Η εναπόθεση όλων των οργανικών υμενίων έγινε με την τεχνική της επίστρωσης με περιστροφή (spin-coating). Η επίστρωση με περιστροφή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου με το διάλυμα του πολυμερούς να πέφτει στο υπόστρωμα που συγκρατείται με υποπίεση σε μια μεταλλική πλάκα. Όταν η πλάκα αυτή ξεκινάει να περιστρέφεται, ο διαλύτης εξατμίζεται και το πολυμερές σχηματίζει ένα ομοιόμορφο λεπτό υμένιο (Εικόνα 4-1). Το πάχος των στρωμάτων εξαρτάται από την ταχύτητα της περιστροφής και τη συγκέντρωση του διαλύματος του πολυμερούς. Επίσης εξαρτάται και από το μοριακό βάρος του πολυμερούς, καθώς για ίδια συγκέντρωση διαλύματος και ίδια ταχύτητα περιστροφής θα ληφθούν υμένια διαφορετικού πάχους για πολυμερή διαφορετικού μοριακού βάρους. Μετά την επίστρωση, τα υμένια τοποθετούνται σε θερμαινόμενη πλάκα και θερμαίνονται σε θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), που κατά κανόνα είναι και κοντά στο σημείο ζέσεως των συνήθων οργανικών διαλυτών, για να εξατμιστεί τελείως ο διαλύτης και να ευθυγραμμιστούν οι πολυμερικές αλυσίδες έτσι ώστε να προκύψουν όσο το δυνατόν λεία και ομοιογενή υμένια (Post Apply Bake, PAB).



Εικόνα 4-1: Τα στάδια της επίστρωσης με περιστροφή: 1) Τοποθέτηση του διαλύματος, 2) Κυκλική επιτάχυνση, 3) Ομοιόμορφη κατανομή του υλικού λόγω της φυγόκεντρου δύναμης και 4) Εξάτμιση του διαλύτη

4.1.3 Εναπόθεση Καθόδου

Η κατασκευή των διόδων ολοκληρώνεται με την εναπόθεση της καθόδου Αλουμινίου που γίνεται με θερμική εξάχνωση υπό κενό (Εικόνα 4-2). Συγκεκριμένα, μια πλάκα Αλουμινίου τοποθετείται σε ειδικό μεταλλικό καλαθάκι (αντίσταση) και ο θάλαμος απομονώνεται από το περιβάλλον, ενώ δημιουργούνται συνθήκες κενού με χρήση μηχανικής αντλίας και αντλίας διαχύσεως έως ότου η πίεση φτάσει την τιμή περίπου 5×10^{-5} mbar. Στη συνέχεια, το μεταλλικό καλαθάκι διαρρέεται από ρεύμα και θερμαίνεται με αποτέλεσμα το Αλουμίνιο να εξαχνωθεί και να επικαθίσει στα δείγματα που είναι στερεωμένα ακριβώς από πάνω. Αρχικά, τα δείγματα διαχωρίζονται από το Αλουμίνιο με ένα προστατευτικό μεταλλικό κάλυμμα (shutter), το οποίο παραμερίζεται μερικά δευτερόλεπτα αφότου αρχίσει η εξάχνωση του Αλουμινίου, έτσι ώστε το λεπτό υμένιο του οξειδίου που υπάρχει πάνω στην πλάκα του Αλουμινίου να μην εναποτεθεί πάνω στα δείγματα. Επίσης, τα δείγματα καλύπτονται με κατάλληλες μάσκες (shadow masks), έτσι ώστε το Αλουμίνιο να εναποτεθεί σε συγκεκριμένες περιοχές. Τελικά, η ενεργός επιφάνεια της κάθε διόδου είναι 12.56 mm^2 . Το πάχος του Αλουμινίου εξαρτάται από την απόσταση των δειγμάτων από το μεταλλικό καλαθάκι και από το ρυθμό εξάχνωσης, που εξαρτάται από το ρεύμα που διαρρέει την αντίσταση. Στην παρούσα διατριβή, οι συνθήκες της εξάχνωσης ρυθμίστηκαν εμπειρικά, έτσι ώστε να προκύπτει υμένιο Αλουμινίου πάχους $\sim 150 \text{ nm}$.



Εικόνα 4-2: Θερμικός εξαχνωτής

4.2 Τεχνικές Χαρακτηρισμού [38]

4.2.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους Ορατού

Στη φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis absorption spectroscopy), ακτινοβολία μήκους κύματος που κυμαίνεται από την περιοχή του υπεριώδους ως το κοντινό υπέρυθρο προσπίπτει πάνω στο δείγμα, το οποίο μπορεί να είναι είτε διάλυμα τοποθετημένο σε κατάλληλη -διάφανη στη συγκεκριμένη φασματική περιοχή- κυψελίδα, είτε στερεό υμένιο επιστρωμένο σε κάποιο διαφανές υπόστρωμα (π.χ. γυαλί, χαλαζίας). Από την ακτινοβολία αυτή, ένα μέρος απορροφάται από το υπό μελέτη υλικό, ένα μέρος διέρχεται μέσα από το υλικό και κάποιο ποσοστό αυτής ανακλάται. Συνήθως, το ανακλώμενο τμήμα της ακτινοβολίας δε λαμβάνεται υπόψιν καθώς είναι αμελητέο. Η ικανότητα απορρόφησης ή απορροφητικότητα (Absorbance, A) του υλικού σε κάθε μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad \text{Εξίσωση 4.1}$$

όπου I_0 είναι η ένταση της προσπίπτουσας στο δείγμα ακτινοβολίας, I η ένταση της εξερχόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας και T η διαπερατότητα (Transmittance, T) του δείγματος σε κάθε μήκος κύματος. Η απορροφητικότητα A ενός δείγματος διέπεται από το Νόμο των Lambert-Beer, σύμφωνα με τον οποίο η απορροφητικότητα ενός υλικού είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της οπτικά ενεργής ουσίας και του μήκους της οπτικής διαδρομής της ακτινοβολίας μέσα από το υλικό:

$$A = \epsilon c l \quad \text{Εξίσωση 4.2}$$

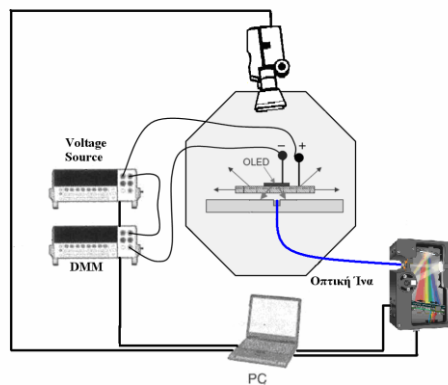
όπου ϵ είναι ο μοριακός (δεκαδικός) συντελεστής απορρόφησης του υλικού [$\text{lt mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$], l είναι το μήκος απορρόφησης [cm] (ορίζεται από τις διαστάσεις της χρησιμοποιούμενης κυψελίδας ή το πάχος του διαφανούς υποστρώματος) και c η συγκέντρωση του οπτικά ενεργού υλικού [mol/lt].

Το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (Ultra Violet – Visible, UV-Vis) που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο Lambda 16 της Perkin Elmer. Πρόκειται για φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης με φασματική περιοχή σάρωσης 190-1100 nm, το οποίο διαθέτει ένα οπτικό σύστημα, που λειτουργεί αποκλειστικά με τη χρήση κατόπτρων (χωρίς φακούς). Όλα τα οπτικά μέρη του οργάνου καλύπτονται από ένα στρώμα οξειδίου του πυριτίου για μεγαλύτερη αντοχή. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα ολογραφικό κοίλο πλέγμα, το κέντρο του οποίου καλύπτεται από 1053 γραμμές ανά mm. Η φασματική περιοχή λειτουργίας του οργάνου καλύπτεται από λυχνία δευτερίου, η οποία εκπέμπει στην περιοχή του υπεριώδους φάσματος, και λυχνία αλογόνου, η οποία εκπέμπει στην περιοχή του ορατού φάσματος. Με κατάλληλο σύστημα κατόπτρων επιτρέπεται να φτάνει στο μονοχρωμάτορα, και συνεπώς στο δείγμα, μόνο το ένα είδος της ακτινοβολίας. Η αλλαγή στην πηγή της ακτινοβολίας γίνεται αυτόματα, καθώς ο μονοχρωμάτορας περιστρέφεται. Τα δείγματα ήταν επιστρωμένα σε υπόστρωμα χαλαζία, το φάσμα του οποίου λαμβανόταν πάντα πριν την εναπόθεση του υμενίου («τυφλό» δείγμα, blank) και στη συνέχεια γινόταν αφαίρεσή του από το φάσμα του δείγματος με το προς μελέτη υμένιο.

4.2.3 Φασματοσκοπία Ηλεκτροφωταύγειας

Η φασματοσκοπία ηλεκτροφωταύγειας διαφέρει από τη φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας ως προς την πηγή διέγερσης, η οποία σε αυτήν την περίπτωση είναι ηλεκτρικής και όχι οπτικής φύσεως. Έτσι, με εφαρμογή τάσης στα άκρα δύο ηλεκτροδίων πραγματοποιείται έγχυση ηλεκτρονίων και οπών στο οργανικό υμένιο που παρεμβάλλεται μεταξύ τους, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο μια διεγερμένη κατάσταση (εξιτόνιο) που αποδιεγειρόμενη εκπέμπει φως. Τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας καταγράφηκαν με ένα φασματοφωτόμετρο της Ocean Optics το οποίο συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος Spectra Suite ενώ επικοινωνεί μέσω Labview με το λογισμικό (software) που ελέγχει τις μετρήσεις ρεύματος-τάσης, έτσι ώστε να συγχρονίζεται η καταγραφή των φασμάτων με τη σάρωση του δυναμικού. Το εκπεμπόμενο φως συλλέγεται μέσω οπτικής ίνας, η οποία έχει διάμετρο λίγο μεγαλύτερη από τη διάμετρο της διόδου, έτσι ώστε να συλλέγει

όλο το φως που εκπέμπεται στην κατακόρυφη διεύθυνση. Το φως οδηγείται μέσω της ίνας σε μια βαθμονομημένη φωτοδίοδο πυριτίου, η απόκριση της οποίας μετατρέπεται σε τιμές φωτεινότητας, θεωρώντας την εκπομπή Λαμπερτιανή, ενώ το φασματοφωτόμετρο καταγράφει το φάσμα εκπομπής για κάθε τιμή δυναμικού. Στην Εικόνα 4-3 φαίνεται το σύστημα μετρήσεων.

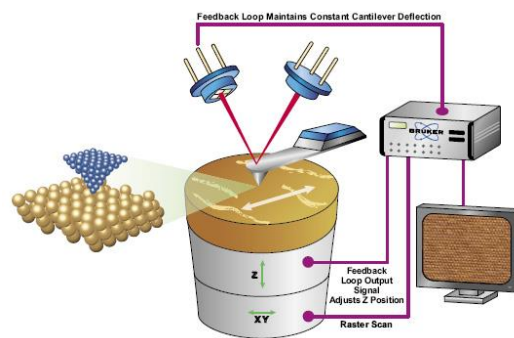


Εικόνα 4-3: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης μετρήσεων ηλεκτροφωταύγειας.

4.2.4 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM) χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της τοπογραφίας της επιφάνειας ενός υμενίου και μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα σχεδόν τα υλικά ανεξάρτητα από το αν είναι αγωγοί ή μονωτές ή από τη σκληρότητά τους. Το Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (Εικόνα 4-4) αποτελείται από ένα στύλο (cantilever) Πυριτίου ή νιτριδίου του Πυριτίου με μια μυτερή ακίδα (probe tip) ακτίνας της τάξης των 20 nm στην άκρη και ένα σαρωτή (scanner)-πιεζοκρύσταλλο. Η ακίδα είναι το εργαλείο με το οποίο εξερευνάται η επιφάνεια του υλικού, ενώ ο πιεζοκρύσταλλος ελέγχει και καθορίζει την ακριβή θέση

της ακίδας σε σχέση με την επιφάνεια, μετακινώντας το δείγμα κάθετα και παράλληλα προς αυτήν. Όταν η ακίδα πλησιάσει το δείγμα, αναπτύσσονται δυνάμεις μεταξύ τους (μηχανικές λόγω επαφής, δυνάμεις van der Waals, τριχοειδείς, ηλεκτροστατικές δυνάμεις κλπ.) που οδηγούν σε παρέκκλιση του στύλου σύμφωνα με το Νόμο του Hooke. Αυτή η παρέκκλιση του στύλου μετράται με τη βοήθεια μιας δέσμης Laser που ανακλάται από την άνω επιφάνεια του στύλου σε μια σειρά φωτοδίοδων, οι οποίες ανιχνεύουν και καταγράφουν την παρέκκλιση ως αλλαγή τάσης. Συνεπώς, η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος καθορίζεται από την τάση στη φωτοδίοδο.



Εικόνα 4-4: Σχηματική απεικόνιση ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης

Αρχικά, προεπιλέγεται μια τάση (set point) της οποίας η τιμή μεταβάλλεται εξαιτίας του ανάγλυφου της επιφάνειας κατά την διάρκεια της σάρωσης. Η τοπογραφία της επιφάνειας λαμβάνεται με την απαίτηση η τάση, άρα και η δύναμη μεταξύ δείγματος-ακίδας, να διατηρείται σταθερή. Στη συνέχεια η τάση οδηγείται σε έναν ελεγκτή (controller), όπου υπάρχει η δυνατότητα μέσω ενός H/Y να μεταβληθεί. Ο ελεγκτής επικοινωνεί με το σαρωτή (scanner) επιβάλλοντας του να ανέβει ή να κατέβει ώστε η εν λόγω τάση, άρα και δύναμη μεταξύ ακίδας-δείγματος, να παραμένει σταθερή. Δηλαδή, ο πιεζοκρυστάλλος “αντιλαμβάνεται”, μέσω του κυκλώματος ανάδρασης (feedback loop), τη μετατόπιση της δέσμης του Laser στη φωτοδίοδο και μετακινείται ανάλογα κατά z ώστε να επαναφέρει την δέσμη στην αρχική της θέση (setpoint). Έτσι σταθεροποιείται και η δύναμη ακίδας-δείγματος. Η μετατόπιση του πιεζοκρυστάλλου κατά z στην θέση (x,y), καταγράφεται από H/Y και

λαμβάνεται η τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος. Ανάλογα με τον τρόπο επαφής ακίδας-δείγματος, η μικροσκοπία ατομικής δύναμης διακρίνεται στην μέθοδο με συνεχή επαφή (Contact Mode), στη μέθοδο χωρίς καθόλου επαφή (Non-Contact) και στην μέθοδο με περιοδική επαφή (Semi-contact/Tapping Mode) (Σχήμα 6-5α). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ένα *SOLVER PRO* Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης της εταιρείας *NT-MDT* σε συνδυασμό με το λογισμικό *NOVA*. Στις μετρήσεις ακολουθήθηκε η μέθοδος της περιοδικής επαφής της άκρης της ακίδας με το δείγμα (tapping/ semi-contact/ intermittent contact mode).

4.3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων συνίσταται στην μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει την δίοδο συναρτήσει της τάσης που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια της. Ακριβέστερα, η διάταξη OLED υποβάλλεται σε διαδοχικές πολώσεις συνεχώς αυξανόμενης τάσης (τάση εισόδου), ενώ παράλληλα καταγράφεται το ρεύμα που πέρασε από την δίοδο για κάθε τιμή πόλωσης. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται ένα σύνολο τιμών τάσης-ρεύματος το οποίο είναι γνωστό σαν χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης, I-V. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης, I-V, των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός μετρήθηκαν με ένα όργανο *Keithley 2400*, το οποίο συνδέεται με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω ενός καλωδίου *GPIB* (General Purpose Interface Bus) και η επικοινωνία με το χρήστη γίνεται σε περιβάλλον *Labview* (Εικόνα 4-3). Συγκεκριμένα:

- Το όργανο *Keithley 2400* έχει ενσωματωμένα: (α) μια πηγή τάσης (Voltage Source), η οποία τροφοδοτεί την διάταξη με την τάση διαδοχικών τιμών, μέχρι να «σαρωθεί» όλη η περιοχή τάσεων που έχει επιλεγεί, και (β) ένα ψηφιακό πολύμετρο (Digital Multi Meter, DMM) ρυθμισμένο σε λειτουργία μέτρησης συνεχούς ρεύματος (direct current, DC) συνδεδεμένο σε σειρά με την πηγή τάσης, ώστε να μετρά το ρεύμα που διαρρέει την διάταξη κάθε φορά που αλλάζει η τιμή της τάσης που την τροφοδοτεί.
- Το *GPIB* (General Purpose Interface Bus) τμήμα του συστήματος (Καλώδιο τύπου USB-GPIB της NATIONAL INSTRUMENTS) αναλαμβάνει να υποβάλλει τη

διάταξη (OLED) σε διαδοχικές πολώσεις συνεχώς αυξανόμενης τάσης, ενώ παράλληλα καταγράφεται το ρεύμα που πέρασε από την diόδο για κάθε τιμή πόλωσης.

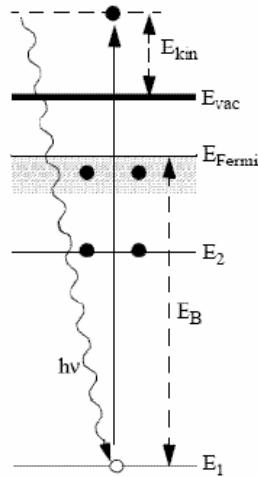
- Ο Η/Υ αποτελεί τον ελεγκτή (Controller) του GPIB συστήματος ενώ ταυτόχρονα καταγράφει και παρουσιάζει τα αποτελέσματα της μέτρησης στον χρήστη (Λογισμικό εφαρμογής: OLED CHAR.vi γραμμένο σε LABVIEW 7.1).

- Τέλος, τα δείγματα των OLEDs τροφοδοτούνται με ηλεκτρική ισχύ μέσω των δύο κεφαλών (*probe*).

Στο παρόν σύστημα οι κεφαλές είναι τύπου PH-100 της Süss MicroTec.

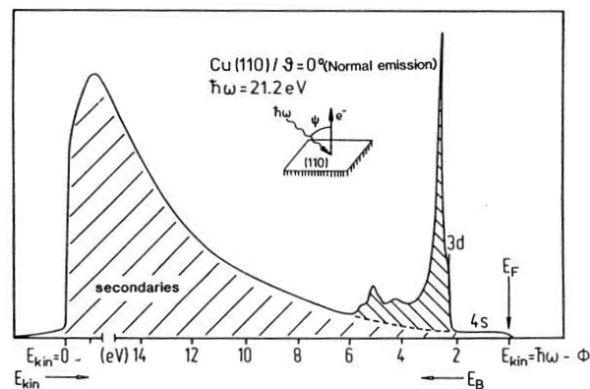
4.4 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (UPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, (UPS) (photoelectrons pectroscopy) στηρίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, σύμφωνα με το οποίο, όταν σε ένα υλικό προσπίπτει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, εκπέμπονται ηλεκτρόνια (Εικόνα4-5). Τα φωτόνια αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια του υλικού μεταφέροντας την ενέργειά τους, $E = h\nu$, και διεγείρουν ένα ηλεκτρόνιο από μια κατειλημμένη στάθμη σε μια μη-κατειλημμένη στάθμη. Εάν η ενέργεια διέγερσης (excitation energy) είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης (binding energy) του ηλεκτρονίου στο άτομο, τότε το ηλεκτρόνιο θα διαφύγει από το σύστημα με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια (kinetic energy).



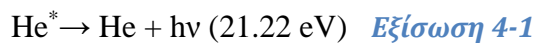
Εικόνα 4-5: Διεργασίες φωτο-εκπομπής ηλεκτρονίων.

Τα φάσματα UPS (Εικόνα 4-6) αποτελούν το αποτύπωμα της ηλεκτρονικής δομής της ζώνης σθένους του υλικού και από αυτά προσδιορίζεται το έργο εξόδου του υποστρώματος, Φ_m και η θέση του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) μετά την απόθεση. Το σχήμα της κορυφής του HOMO μπορεί να επηρεάζεται από την πιθανή μη ομοιόμορφη κατανομή των μορίων του οργανικού αλλά και τις πιθανές αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια, για τον λόγο αυτό η τελική θέση του HOMO προσδιορίζεται από το παχύ οργανικό υμένιο, ενώ στους διάφορους υπολογισμούς χρησιμοποιείται το κατώφλι (cut-off) της κορυφής του HOMO.



Εικόνα 4-6: Τυπικό φάσμα UPS.

Στη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, (UPS) ως πηγή παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιείται συνήθως λάμπα εκκένωσης ευγενών αερίων (He, Ar, Ne) αλλά και μονοχρωματική ακτινοβολία από διατάξεις σύγχροτρον. Λόγω της μικρής ενέργειας των φωτονίων της διεγείρουσας ακτινοβολίας (20 - 40 eV) εκπέμπονται από το δείγμα ηλεκτρόνια που έχουν χαμηλές ενέργειες σύνδεσης και τα οποία προέρχονται από τη ζώνη σθένους του στερεού. Επομένως, με την φασματοσκοπία UPS γίνεται λεπτομερής μελέτη της δομής της ζώνης σθένους μιας επιφάνειας και των μεταβολών αυτής, ενώ προσδιορίζεται επίσης η θέση του επιπέδου κενού και οι μετατοπίσεις του, που συμβαίνουν συχνά στις διεπιφάνειες οργανικών, ανόργανων ή οργανικών/ανόργανων στερεών υλικών. Η υπεριώδης ακτινοβολία παράγεται με την αποδιέγερση ατόμων ευγενούς αερίου ηλίου, He, που διεγέρθηκαν με ηλεκτρική εκκένωση. Κατά την εκκένωση τα άτομα του αερίου He που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση, He*, αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία σύμφωνα με την εξίσωση 4.1 :



Για τη φασματοσκοπία UPS χρησιμοποιείται πηγή παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας και αναλυτής ηλεκτρονίων για τη συλλογή των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων από την υπό μελέτη επιφάνεια. Όλα τα όργανα είναι εγκατεστημένα σε θάλαμο υπερύψηλού κενού (Ultra-High Vacuum, UHV), ενώ ο ίδιος αναλυτής ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται τόσο στη φασματοσκοπία UPS όσο και στην XPS. Το φάσμα που προκύπτει αντιστοιχεί σε ακτινοβολία ενέργειας 21.22 eV, η οποία ονομάζεται ακτινοβολία της γραμμής I του He. Όταν η πίεση στον θάλαμο εκκένωσης είναι χαμηλότερη, εκπέμπεται ακτινοβολία από την αποδιέγερση ιοντισμένων ατόμων He, He⁺, σε ενέργεια 40.81 eV, He II, η οποία ονομάζεται ακτινοβολία της γραμμής II του He. Με φασματοσκοπία UPS μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια η θέση του επιπέδου κενού του δείγματος, E_F^{vac}, ως προς το επίπεδο Fermi του αναλυτή, η οποία για αγώγιμα δείγματα συμπίπτει με το έργο εξόδου, eΦ, της επιφάνειας του δείγματος. Για τον σκοπό αυτό εφαρμόζεται συνήθως στο δείγμα κάποιο αρνητικό δυναμικό (bias), V = -12.28 V, ώστε να μετατοπιστεί ολόκληρο το φάσμα και να μετρηθεί ακριβέστερα η ενέργεια στο κατώφλι (cut-off) του υποβάθρου των δευτερογενών ηλεκτρονίων του δείγματος, το

οποίο αντιστοιχεί σε μηδενική κινητική ενέργεια στην επιφάνεια του δείγματος. Το δυναμικό αυτό προστίθεται στην κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων και έτσι αυτά φτάνουν στον αναλυτή με αυξημένη κινητική ενέργεια που επιτρέπει να διαχωρίζονται από άλλα δευτερογενή ηλεκτρόνια που δημιουργούνται στον ίδιο τον αναλυτή. Προσθέτοντας, λοιπόν, την ακτινοβολία διέγερσης $h\nu$ και την ενέργεια στο κατώφλι υψηλών ενεργειών σύνδεσης, $E_{B_cut-off}$, στο φάσμα UPS, παίρνουμε την ενεργειακή θέση του τοπικού επιπέδου κενού. Έτσι, η απόσταση του τοπικού επιπέδου κενού από το επίπεδο Fermi του δείγματος (και του αναλυτή) ορίζει το έργο εξόδου της επιφάνειας του δείγματος. Τα παραπάνω εκφράζονται με την εξίσωση 4-2:

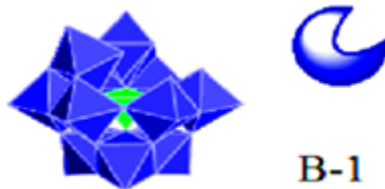
$$E_F^{vac} = e\Phi = h\nu - (E_F - E_{B_cut-off}) \quad \text{Εξίσωση 4-2}$$

όπου η παρένθεση αντιστοιχεί στο εύρος του φάσματος UPS.

Κεφάλαιο 5

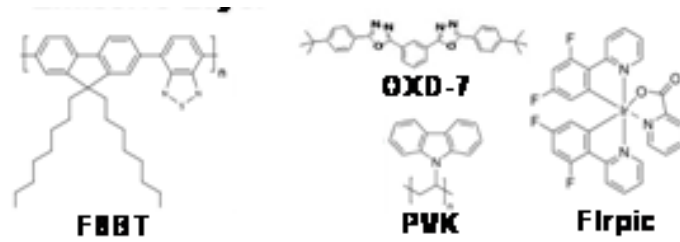
5.1 Ελλειμματικές πολυοξομεταλλικές ενώσεις του βολφραμίου και του μολυβδαινίου (POMS), ως στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις του βολφραμίου και του μολυβδαινίου που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην ελλειμματική (lacunary) δομή α -Keggin. Αυτή η δομή δημιουργείται με την αφαίρεση ενός οκταέδρου MO_6 ($M=W, Mo$). Ο χημικός τύπος των POM είναι: $\alpha-K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39}\cdot 14H_2O$ και αναφέρετε ως B1-W και $\alpha-K_{7-x}Na_xPMo_{11}O_{39}\cdot 14H_2O$ και αναφέρεται ως B1-Mo. Κοινό χαρακτηριστικό και των 2 ενώσεων είναι ότι η επίστρωση γίνεται με spin-coating από διάλυμα απιονισμένου νερού.



Εικόνα 5-1: Δομή POM B1-W και B1-Mo

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν αυτές οι ενώσεις, σε φωσφορίζουσες δομές OLED καθώς και σε φθορίζουσες, ως ETL και ταυτόχρονα ως HBL. Για τις φωσφορίζουσες δομές OLED χρησιμοποιήθηκε το [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)] (F8BT) ως EML, που εκπέμπει στο πράσινο. Για τις φθορίζουσες OLEDs, εισαγάγαμε σε πολυμερική μήτρα poly(9-vinylcarbazole) (PVK):1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl] benzene (OXD-7) (PVK:OXD-7=60:40, wt/wt), 10% wt την φθορίζουσα ουσία Firpic που εκπέμπει στο μπλέ.



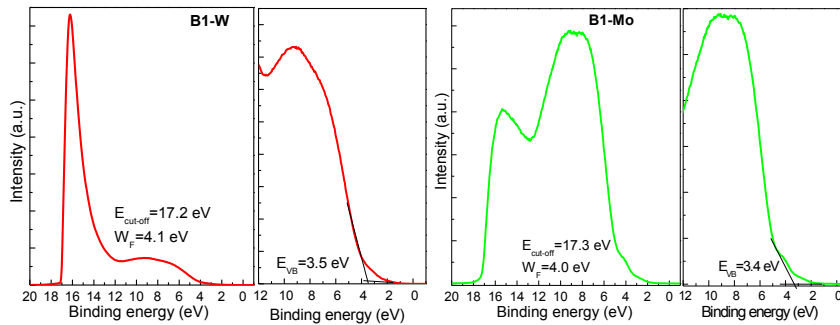
Εικόνα 5-2: Συντακτικός τύπος των EML στις φθορίζουσες και φωσφορίζουσες OLEDs

Στις φωσφορίζουσες OLEDs απόδοση φωτεινότητας έφτασε τα 8.3 Cd/A και η απόδοση ισχύος 2 lm/W για το B1-W ως ETL. Αντίστοιχα για τις φθορίζουσες δομές OLEDs 12.5 lm/W και 30.0 cd/A.

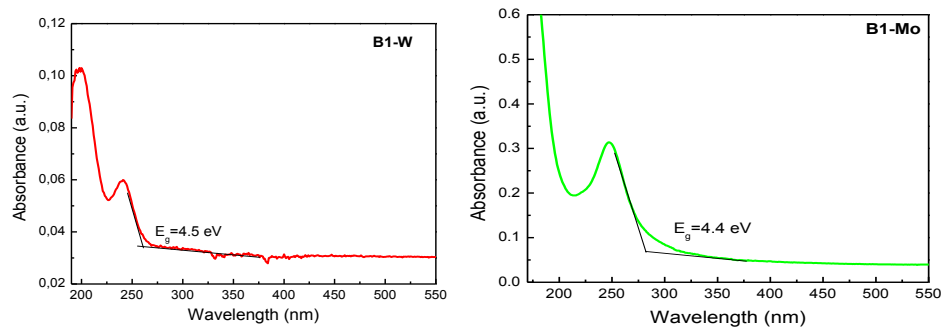
5.2 Ηλεκτρονιακή δομή των POMs

Από τα αποτελέσματα των UPS (Εικόνα 5-3) και UV/Vis (Εικόνα 5-4) υπολογίζονται τα επίπεδα HOMO και LUMO των POM B1-W και B1-Mo. Αρχικά υπολογίζουμε το έργο εξόδου (W_F) αφαιρώντας την ακτινοβολία διέγερσης (21.2 eV) από την ενέργεια σύνδεσης των δευτερογενών ηλεκτρονίων η οποία υπολογίζεται από το αριστερό άκρο του φάσματος UPS (17.2, 17.3 eV για το B1-W και B1-Mo αντίστοιχα). Οι τιμές είναι 4.0 και 3.9 eV για το B1-W και B1-Mo αντίστοιχα. Από το αριστερό άκρο του φάσματος υπολογίζεται η θέση του επιπέδου HOMO σε σχέση με την στάθμη Fermi (E_F) (το επίπεδο Fermi εντοπίζετε στα 0 eV). Για το B1-W η θέση του HOMO βρίσκεται 3.5 eV κάτω από την στάθμη Fermi και για το B1-Mo 3.4 eV. Προσθέτοντας τις τιμές του έργου εξόδου και τις τιμές του επιπέδου Fermi βρίσκουμε τις τιμές του επιπέδου HOMO, οι οποίες είναι 7.5 και 7.3 eV για το B1-W και B1-Mo αντίστοιχα. Από τα φάσματα UV/Vis μπορούμε να υπολογίσουμε τα ενεργειακά χάσματα (E_g) των POM τα οποία είναι 4.5 eV για το B1-W και 4.4 eV για το B1-Mo. Αφαιρώντας τις τιμές του επιπέδου HOMO από τις τιμές του ενεργειακού χάσματος βρίσκουμε τις τιμές του επιπέδου LUMO των POM, οι οποίες είναι 3.0 eV για το B1-

W και 2.9 eV για το B1-Mo. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 5-5 το επίπεδο LUMO των POM βρίσκεται ανάμεσα στο επίπεδο Fermi του αλουμινίου, που χρησιμοποιείται ως κάθοδος, και το επίπεδο LUMO των ενεργών υμενίων, που σημαίνει ότι υπάρχει μείωση του ενεργειακού φραγμού των ηλεκτρονίων.

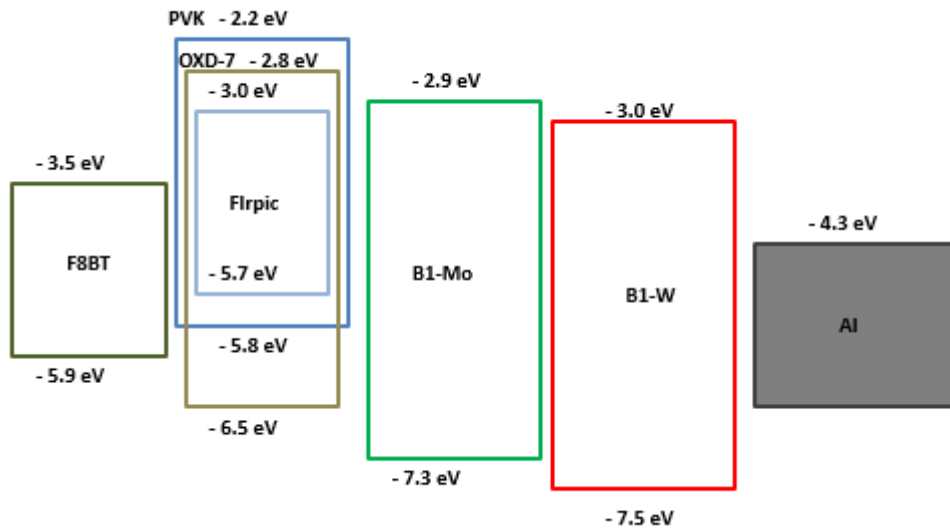


Εικόνα 5-3: Αποτελέσματα UPS για τα POMs B1-W και B1-Mo.



Εικόνα 5-4: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis για τα POMs B1-W και B1-Mo

Η ευκινησία των ηλεκτρονίων μετρήθηκε με την μέθοδο time-of-flight (TOF) και βρέθηκε για το B1- W να κυμαίνεται από 2.5×10^{-3} - $8.2 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ για ένταση ηλεκτρικού πεδίου με εύρος 2.6×10^5 - $6.5 \times 10^5 \text{V/cm}$. Αντίστοιχα για το B1-Mo 3.5×10^{-3} - $1.0 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ για ένταση ηλεκτρικού πεδίου με εύρος 2.4×10^5 - $6.3 \times 10^5 \text{V/cm}$. Αυτές οι τιμές είναι από τις μεγαλύτερες που υπάρχουν για υλικά που χρησιμοποιούνται ως ETL [37]

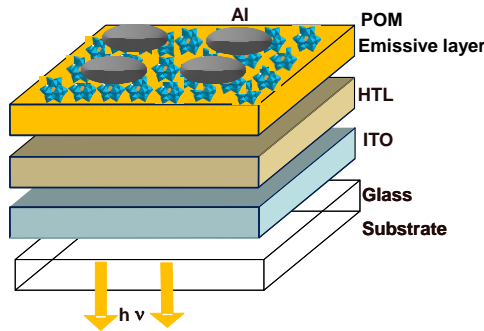


Εικόνα 5-5: Ενεργειακό διάγραμμα των POM και των υμενίων εκπομπής.

5.3 Αποτελέσματα.

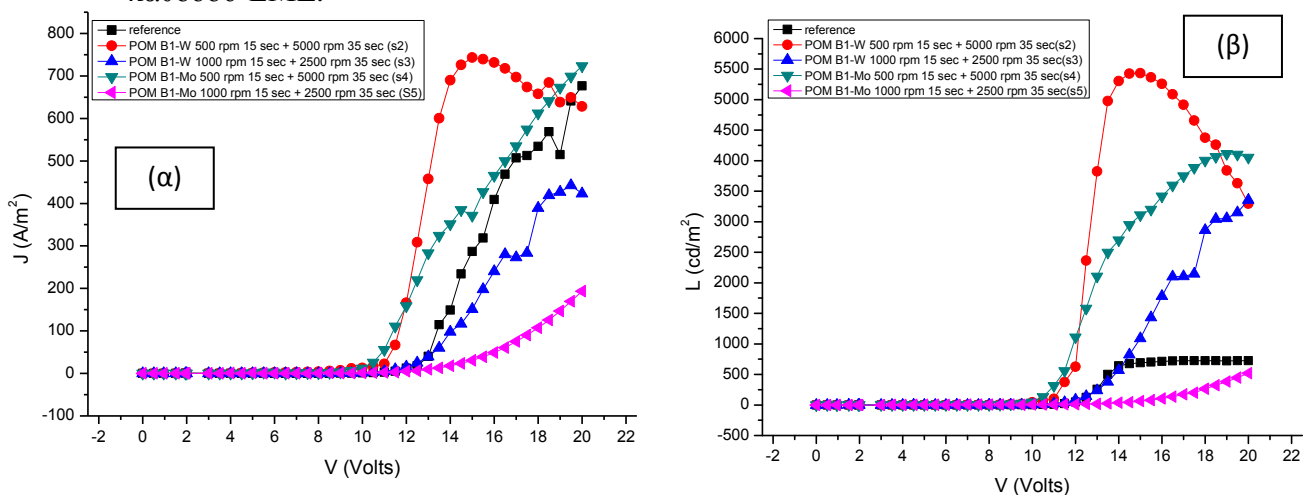
5.3.1 Φθορισμού (fluorescent) OLEDs

Αρχικά κατασκευάστηκαν 4 OLEDs με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/F8BT/ETL/Al και μία OLED με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/F8BT/Al, δηλαδή χωρίς ETL, η οποία χρησιμοποιείται ως δείγμα αναφοράς. Ως ETL χρησιμοποιήθηκαν τα POM B1-W και B1-Mo με αναλογία 20 mg/ml σε απιονισμένο νερό, και το καθένα επιστρώθηκε με 2 διαφορετικές συνθήκες: 1) 500 rpm για 15 δευτερόλεπτα και τις αυξήσαμε στα 5000 rpm για 35 δευτερόλεπτα. 2) 1000 rpm για 15 δευτερόλεπτα και τις αυξήσαμε στα 2500 rpm για 35 δευτερόλεπτα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5-1



Εικόνα 5-6: Δομή OLED με τα POMs ως ETL

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) και φωτεινότητας-τάσης (L-V) αποκαλύπτουν ότι η λειτουργία των διατάξεων βελτιώθηκε με την προσθήκη των POMs, σε σχέση με την OLED αναφοράς. Συγκεκριμένα η πυκνότητα ρεύματος για τη διάταξη με το POM B1-W στις 500 rpm για 15 δευτερόλεπτα και 5000 rpm για 35 δευτερόλεπτα (s2), στα 15 Volt είναι 2.5 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την OLED αναφοράς (743 A/m^2 έναντι 286 A/m^2), ενώ στη φωτεινότητα παρατηρείται μια οχταπλάσια αύξηση (5431 Cd/m^2 έναντι 690 Cd/m^2). Επιπρόσθετα, η τάση ανοίγματος της φωτεινότητας (εδώ ορίζεται ως η τάση για $L=1 \text{ cd/m}^2$) μειώνεται από τα 9.4 V για τη διάταξη αναφοράς στα 7.8 V για το ίδιο POM. Η βελτίωση αυτή αποδόθηκε στην ενίσχυση του ρυθμού έγχυσης, της ευκινησίας των ηλεκτρονίων, και της ‘γεφύρωσης’ του ενεργειακού φραγμού καθόδου-EML.

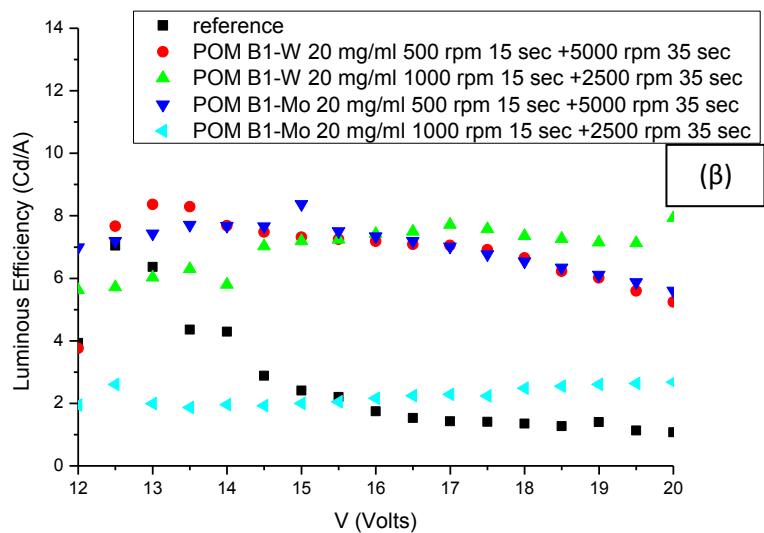
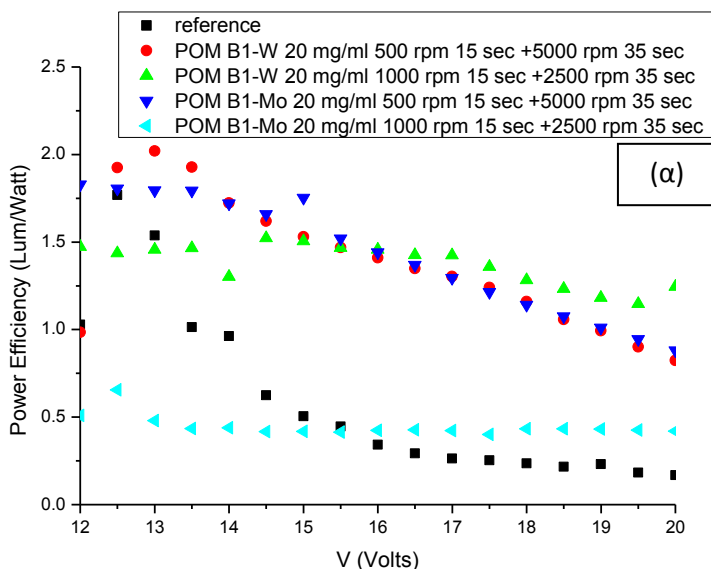


Εικόνα 5-7: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας-τάσης

device	Vturn-on1 at 1 Cd/m ² (V)	Vturn-on2 at 10 Cd/m ² (V)	Jmax (A/m ²) [at V]	Lmax (Cd/m ²) [at V]	Μέγιστη Απόδοση Φωτεινότητας (Cd/A) [σε L]	Μέγιστη Απόδοση Ισχύος (lm/W) [σε L]
Reference (S1)	9.4	10.9	676.6[20]	726.1[20]	7 [102.8]	1.76 [102.8]
S2	7.8	8.8	743 [15]	5433.1 [15]	8.3 [3824.3]	2 [3824.38]
S3	8.5	10.2	442.3[19.5]	3357.3 [20]	7.9 [3354.7]	1.52 [583.9]
S4	7.2	8.6	723 [20]	4114.3 [19]	8.3 [3108.4]	1.82 [1108]
S5	4.1	12	193.6[20]	518[20]	2.67 [518.5]	0.65 [9.38]

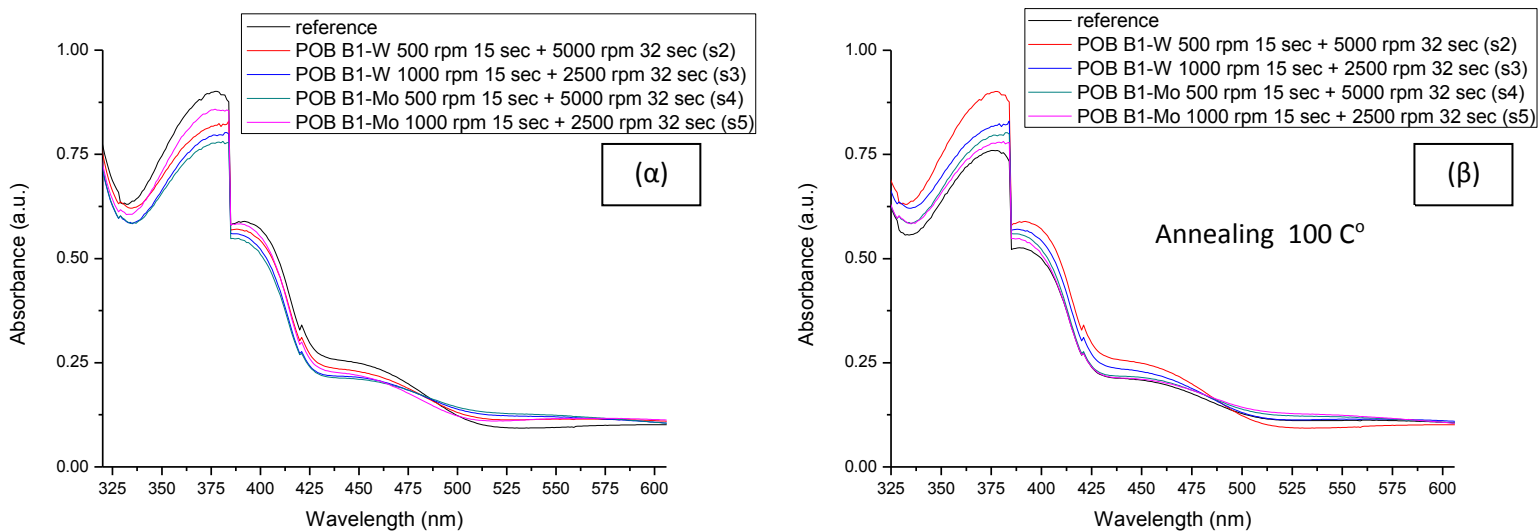
Πίνακας 5-1: Χαρακτηριστικά λειτουργίας διόδων

Η απόδοση φωτεινότητας και ισχύος παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτερη σε όλες τις διατάξεις, ακόμα και για την S5, σε σχέση με την διάταξη αναφοράς. Συγκεκριμένα στα 17 Volt αυξάνει από τα 1.4 Cd/A και 0.26 lm/W που είναι οι τιμές για τη διάταξη αναφοράς σε 7.71 Cd/A και 1.42 lm/W για την διάταξη S3. Οι τιμές αυτές είναι παραπλήσιες και για τις υπόλοιπες διατάξεις.



Εικόνα 5-8: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) απόδοσης ισχύος και (β) απόδοσης φωτεινότητας

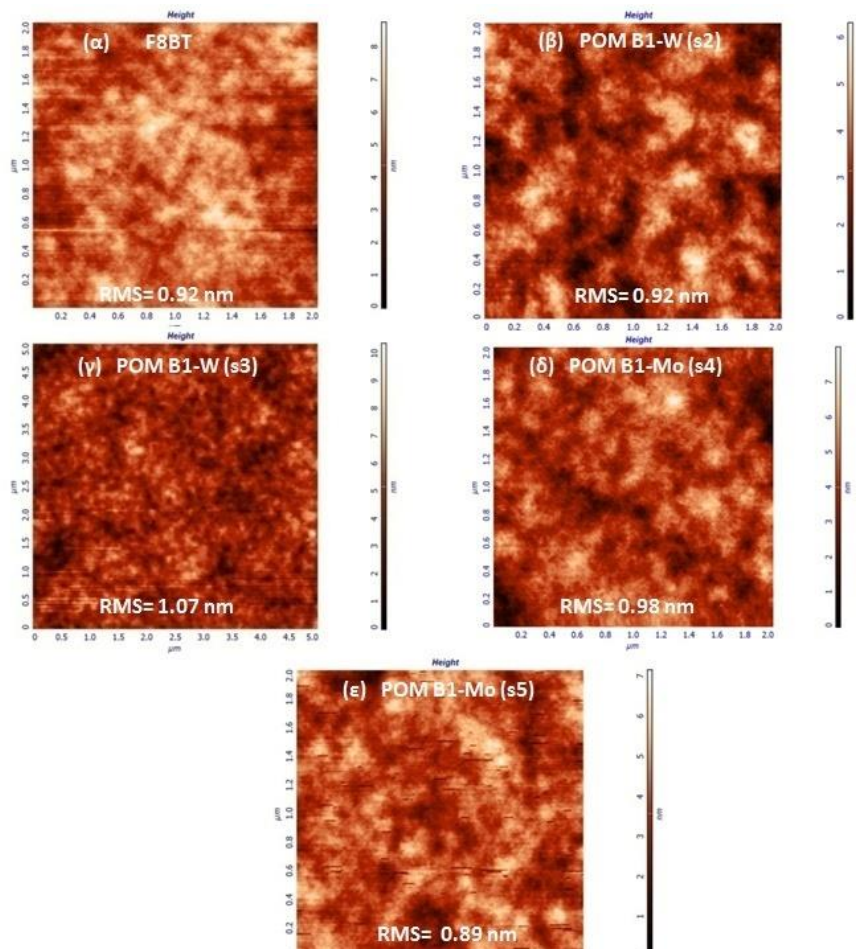
Στην εικόνα 5-9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του οπτικού χαρακτηρισμού με φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού χωρίς ανόπτηση και με ανόπτηση στους 100 C°. Τα φάσματα απορρόφησης είναι όλα χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς F8BT, με τη βασική κορυφή απορρόφησης στα 380 nm να αποδίδεται στο πολυφλουορένιο και την κορυφή χαμηλότερης ενέργειας στα 460 nm στο βενζοθειαδιαζόλιο, και στην περιοχή αυτή τα POM δεν επηρεάζουν το φάσμα. Το σχήμα του φάσματος είναι ίδιο στην περιοχή του ορατού και στις 2 περιπτώσεις. Η διαφορά στην ένταση της απορρόφησης αποδίδεται, εν μέρει στο λίγο διαφορετικό πάχος.



Εικόνα 5-9: Διαγράμματα φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού: (α) χωρίς ανόπτηση και (β) με ανόπτηση στους 100 C°

Οι εικόνες της τοπογραφίας της επιφάνειας των διατάξεων παρουσιάζονται στην εικόνα 5-10. Το υμένιο του F8BT (Σχήμα 5-10α) είναι πολύ λείο με πολύ χαμηλή επιφανειακή τραχύτητα (Root Mean Square), $RMS=0.92\text{nm}$. Στις υπόλοιπες εικόνες βλέπουμε τα υμένια των POM B1-W (β, γ) και POM B1-Mo (δ, ε) για τις διαφορετικές συνθήκες επίστρωσης (500 rpm 15 sec + 5000 rpm 35 sec και 1000 rpm

15 sec + 2500 rpm 35 sec). Από τις τιμές της επιφανειακής τραχύτητας παρατηρούμε ότι τα υμένα είναι λεία και όλες παραπλήσιες για τις διαφορετικές συνθήκες επίστρωσης.



Εικόνα 5-10: Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) (α) F8BT, (β) και (δ) POMB1-W και B1-Mo με συνθήκες επίστρωσης 500 rpm 15 sec + 5000 rpm 35 sec, (γ) και (ε) POMB1-W και B1-Mo με συνθήκες επίστρωσης 1000 rpm 15 sec + 2500 rpm 35 sec

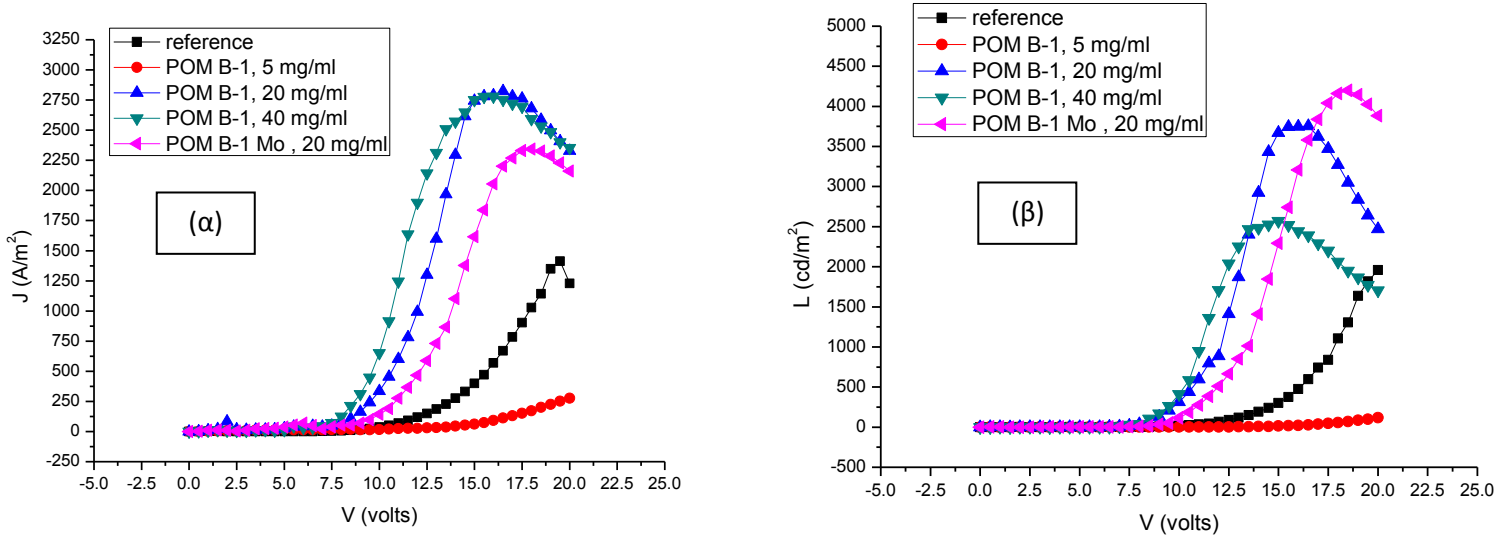
Αποδείχτηκε ότι η προσθήκη των POMs ως ETL αυξάνει τη φωτεινότητα και μειώνει την τάση ανοίγματος και λειτουργίας οδηγώντας σε σημαντικά βελτιωμένα

λειτουργικά χαρακτηριστικά χωρίς και με θερμική προεργασία. Αυτό αποδόθηκε στην ενίσχυση του ρυθμού έγχυσης, της ευκινησίας των ηλεκτρονίων, και της ‘γεφύρωσης’ του ενεργειακού φραγμού καθόδου-EML. Τα ενθαρρυντικά αυτά αποτελέσματα έδωσαν το έναυσμα για περαιτέρω σειρά πειραμάτων για να δούμε την επίδραση της συγκέντρωσης των POM στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων.

Κατασκευάστηκαν 3 OLEDs με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/F8BT/B1-W (X mg/ml)/Al ($X_1=5, X_2=10, X_3=20$) μία με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/F8BT/B1-Mo (20 mg/ml)/Al και μια με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/F8BT/Al ως δείγμα αναφοράς. Ως διαλύτης για τα POMs χρησιμοποιήθηκε νερό και επιστρώθηκαν στις 1000 rpm για 15 δευτερόλεπτα και τις αυξήσαμε στα 2500 rpm για 35 δευτερόλεπτα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν έπειτα από απόψηση στους 140 °C.

Καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των POMs, η καμπύλη J-V (Εικόνα 5-11α) μετατοπίζεται προς τα αριστερά, πράγμα που σημαίνει ότι για την ίδια τιμή έντασης του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου το ρεύμα που διαρρέει τη δίοδο είναι περισσότερο. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει αποδοτικότερη έγχυση από τα ηλεκτρόδια και ενισχυμένη μεταφορά ηλεκτρονίων. Ωστόσο το POM B1-W 5mg/ml παρατηρούμε ότι είναι χειρότερο από όλες τις διατάξεις ακόμα και από την διάταξη αναφοράς. Αυτό συμβαίνει διότι δεν έχει σχηματιστεί και μπλοκάρει την ροή ηλεκτρονίων.

Στην Εικόνα 5-11α παρατηρείται ότι η τάση ανοίγματος της καμπύλης φωτεινότητας των διόδων (δηλαδή η τιμή τάσης για την οποία η φωτεινότητα γίνεται ίση με 1 cd/m²) μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του POM. Συγκεκριμένα, από τα 13.5 V που είναι στο δείγμα αναφοράς μειώνεται στα 3.7 V, 5,9 V και 3.2 για δείγματα με 10 mg/ml και 20 mg/ml για το POM B1-W και 20 mg/ml για το POM B1-Mo. Επίσης αυξάνεται και η φωτεινότητα εκτός από την διάταξη με το POM 5 mg/ml. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται στη Εικόνα 5-11β η μέγιστη φωτεινότητα αυξάνεται από τα 1957.9 Cd/m² που είναι για την διάταξη αναφοράς στα 4198.8 Cd/m² για την διάταξη με το POM B1-Mo 20 mg/ml.

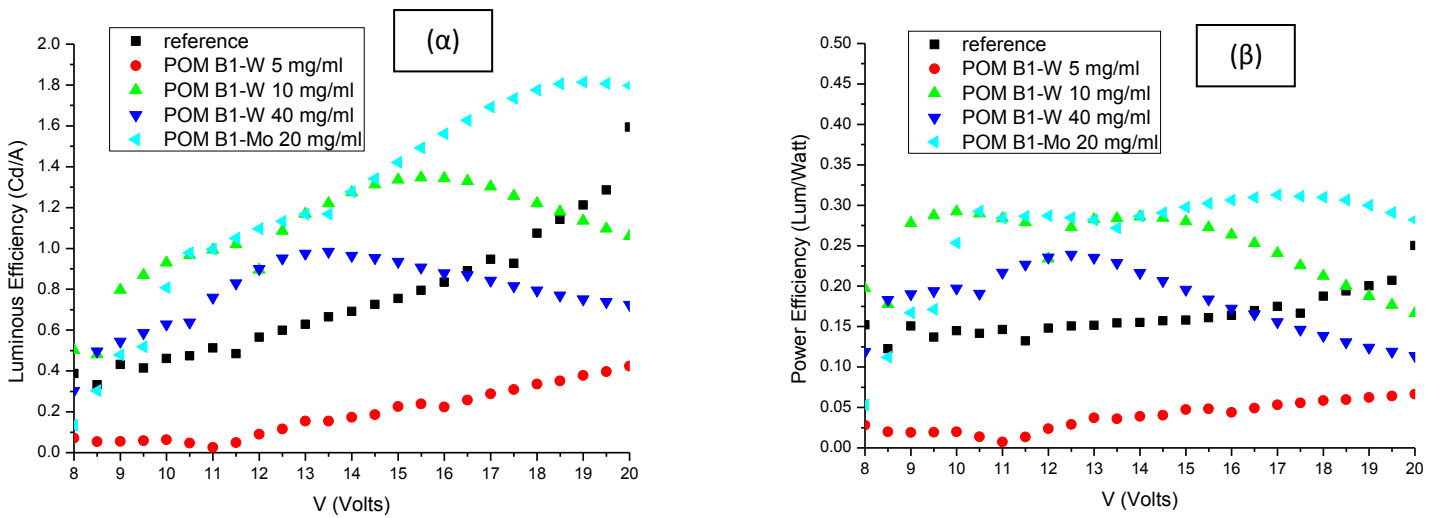


Εικόνα 5-11: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας-τάσης για διαφορετικές συγκεντρώσεις

device	V _{turn-on1} at 1 Cd/m ² (V)	V _{turn-on2} at 10 Cd/m ² (V)	J _{max} (A/m ²) [at V]	L _{max} (Cd/m ²) [at V]	Μέγιστη Απόδοση Φωτεινότητας (Cd/A) [σε L]	Μέγιστη Απόδοση Ισχύος (lm/W) [σε L]
reference	7	9.4	1412.5[19.5]	1957.3[20]	1.6 [1957.3]	0.25 [1957.3]
POM B1-W 5mg/ml	11.2	14.2	276.6 [20]	117.1 [20]	0.4[117.1]	0.06[117.1]
POM B1-W 20mg/ml	3.7	7.1	2823[16.5]	3753 [16.5]	1.3 [3744.7]	0.24 [313.1]
POM B1-W 40mg/ml	5.9	6.9	2779.7 [16]	2569.8 [15]	0.9[2468.4]	0.23 [2038]
POM B1-Mo 20mg/ml	3.2	8.1	2342.8[18]	4198.8[18.5]	1.81 [4145.5]	0.31 [3839.7]

Πίνακας 5-2: Χαρακτηριστικά λειτουργίας διόδων

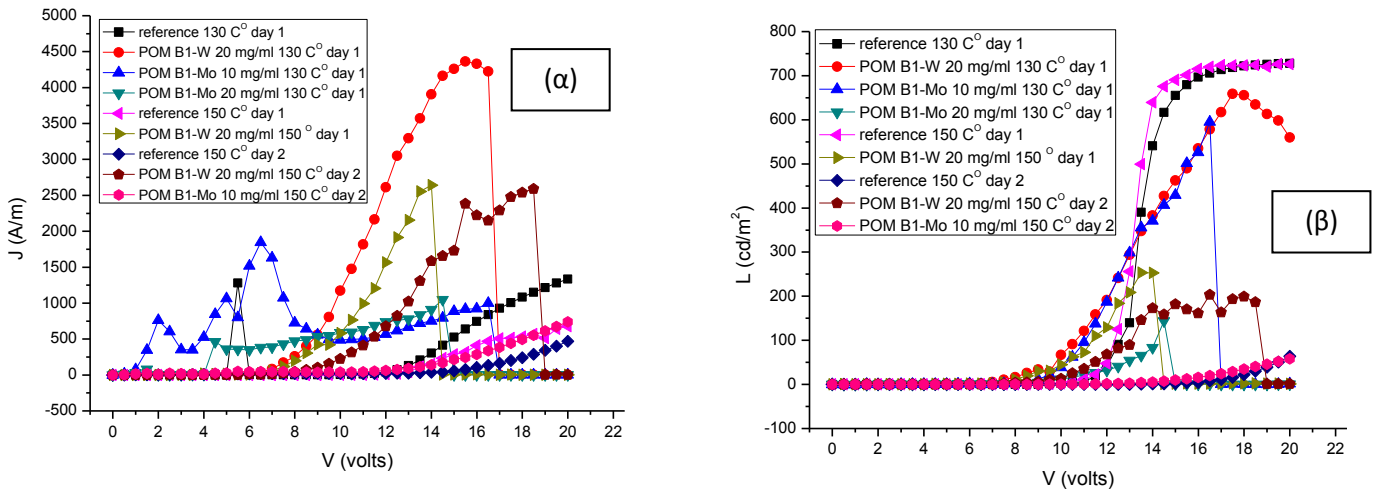
Όσο αναφορά την απόδοση φωτεινότητας και φωτεινής ισχύος παρατηρούμε (Εικόνα 5-12) ότι στο εύρος των τάσεων 9-16 Volts είναι μεγαλύτερες σε σχέση με την διάταξη αναφοράς, εκτός από την διάταξη με συγκέντρωση 5 mg/ml όπως περιμέναμε. Συγκεκριμένα στα 14.5 Volt αυξάνει από τα 0.72 Cd/A και 0.15 lm/W που είναι οι τιμές για τη διάταξη αναφοράς σε 1.34 Cd/A και 0.29 lm/W για το POM B1-Mo με συγκέντρωση 20 mg/ml.



Εικόνα 5-12: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) απόδοσης ισχύος και (β) απόδοσης φωτεινότητας για διαφορετικές συγκεντρώσεις POM

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ένα κατάλληλο πείραμα (stability process) για να δούμε την σταθερότητα των διατάξεων. Αυτό πραγματοποιήθηκε δύο μέρες. Την πρώτη μέρα μετρήθηκαν οι διατάξεις μετά από ανόπτηση στους 130 και 150 C°. Έπειτα αφέθηκαν μια μέρα χωρίς να αποθηκευτούν σε κάποιον ξηραντήρα ή θάλαμο κενού και να προστατεύονται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και μετρήθηκαν μετά από ανόπτηση στους 150 C°.

Κατασκευάστηκαν 2 OLEDs με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/F8BT/B1-Mo(X mg/ml)/Al (X₁=10, X₂=20) μία με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/F8BT/B1-W 20 mg/ml/Al και μια με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/F8BT/Al ως δείγμα αναφοράς.



Εικόνα 5-13: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (β) φωτεινότητας- τάσης για διαφορετικές συγκεντρώσεις

Τα χαρακτηριστικά γραφήματα πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) και φωτεινότητας-τάσης (L-V) των διόδων που κατασκευάστηκαν παρουσιάζονται στην εικόνα 5-13. παρατηρείται ότι η τάση ανοίγματος της καμπύλης φωτεινότητας των διόδων (δηλαδή η τιμή τάσης για την οποία η φωτεινότητα γίνεται ίση με 1 cd/m^2) μειώνεται με την προσθήκη των POMs τόσο για την πρώτη μέρα και στις 2 θερμοκρασίες όσο και για την δεύτερη μέρα σε σχέση με την διάταξη αναφοράς. Για την διάταξη με το POM B1-W 20 mg/ ml η τάση ανοίγματος είναι 5.3 και 5.2 Volt στους 130 C° και 150 C° έναντι 9.2 και 8.8 Volt για την διάταξη αναφοράς την πρώτη μέρα. Την δεύτερη μέρα για τις ίδιες διατάξεις παρατηρείται μία αύξηση της τάσης 7.8 έναντι 5.2 για την διάταξη με το POM B1-W 20 mg/ ml, αλλά και πάλι είναι μικρότερη σε σχέση με την διάταξη αναφοράς (11.4 Volt)

device	Vturn-on1 at 1 Cd/m^2 (V)	Vturn-on2 at 10 Cd/m^2 (V)	Jmax (A/m ²) [at V]	Lmax (Cd/m ²) [at V]
Reference 130 C° day 1	9.2	11.1	1334.4 [20]	727 [20]
POM B1-W 20 mg/ml 130 C° day 1	5.3	7.5	4363 [15.5]	658.9 [17.4]

POM B1-Mo 10 mg/ml 130 C° day 1	6.5	8.8	1846.8 [6.5]	594.9 [16.5]
POM B1-Mo 20 mg/ml 130 C° day 1	7.4	9.8	1048.3 [14.5]	143.6 [14.5]
Reference 150 C° day 1	8.8	10.8	676.4 [20]	726.1 [20]
POM B1-W 20 mg/ml 150 C° day 1	5.2	7.9	2641.7 [14]	253.2 [13.5]
Reference 150 C° day 2	11.4	16.6	467.6 [20]	64 [20]
POM B1-W 20 mg/ml 150 C° day 2	7.8	9.5	2591 [18.5]	203 [16.5]
POM B1-Mo 10 mg/ml 150 C° day 2	10.3	14.9	738.1 [20]	58 [20]

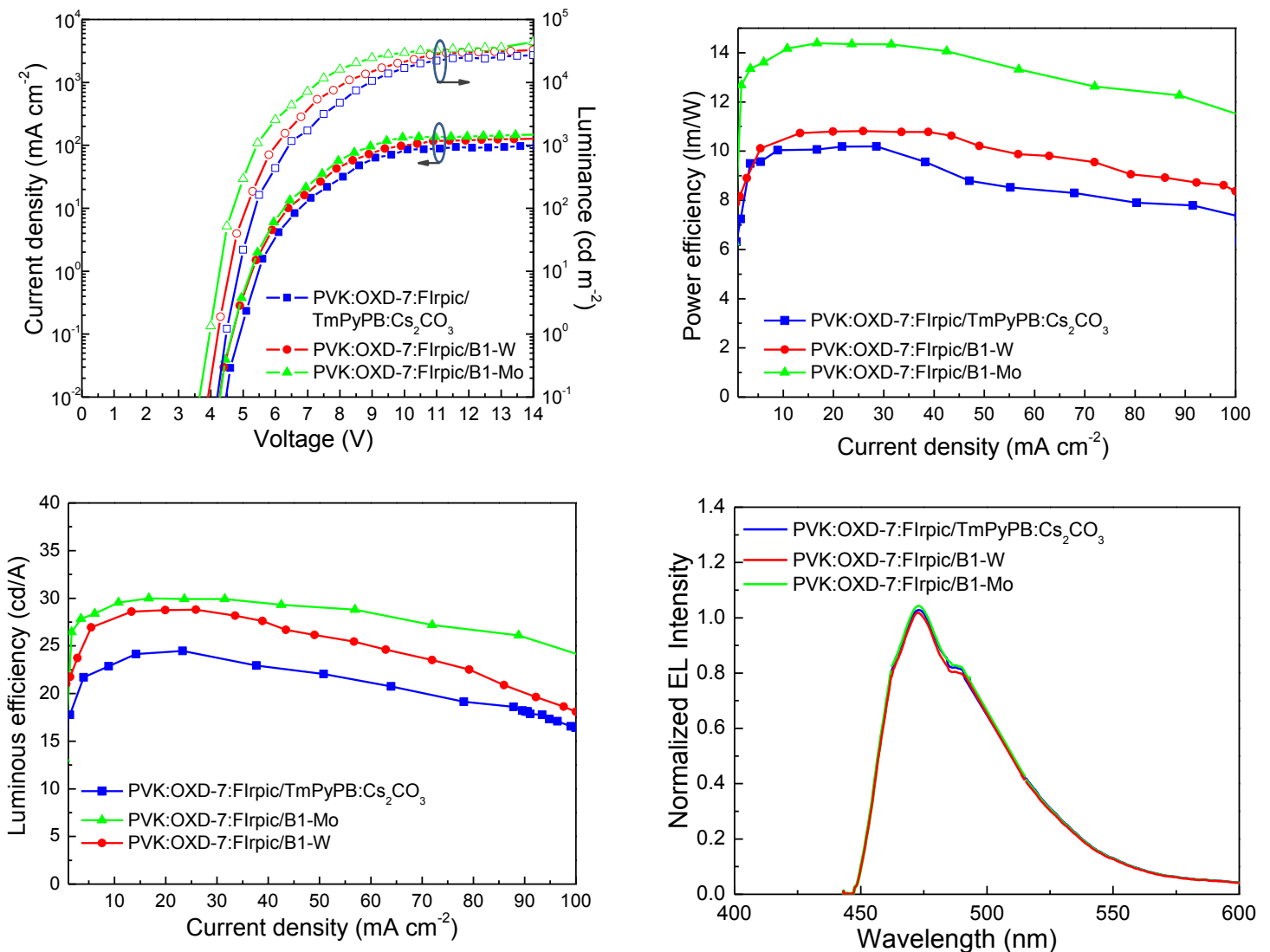
Πίνακας 5-3: Χαρακτηριστικά λειτουργίας διόδων

5.3.2 Φωσφορισμού (phosphorescent) OLEDs

Στην συνέχεια κατασκευάσαμε φωσφορίζουσες δομές OLEDs (PHOLED) χρησιμοποιώντας ως υμένιο εκπομπής το PVK:OXD-7:10% FlIpic, που εκπέμπει στο μπλέ όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Κατασκευάστηκαν 2 OLEDs με δομή Γυαλί/ITO/s-MoO_x/F8BT/B1-W και B1-Mo/Al και σαν αναφοράς με δομή Γυαλί/ITO/s-MoO_x/F8BT/TmPyPB:Cs₂CO₃/Al. Το στοιχειομετρικό οξείδιο του μολυβδαινίου (s-MoO_x) χρησιμοποιείται ως υμένιο μεταφοράς οπών (HTL) λόγω του υψηλού έργου εξόδου και λειτουργεί ως υλικό n-type. Η εναπόθεση πάνω στο ITO έγινε με την μέθοδο spin-coating από διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και γλυκόλης πολυαιθυλενίου. Παρά το γεγονός ότι η διάταξη αναφοράς με το TmPyPB:Cs₂CO₃ δουλεύει ήδη καλά παρουσιάζει χαμηλότερη τάση ανοίγματος (4.8 Volt), χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος και φωτεινότητας σε σχέση με τα POMB1-W (4.5 Volt) και B1-Mo (4.2 Volt) που χρησιμοποιήθηκαν ως ETL (Εικόνα 5-14α). Η μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος σε χαμηλές τάσεις υποδεικνύει την αυξημένη έγχυση ηλεκτρονίων από την κάθοδο. Οι διατάξεις με POMs επίσης έχουν μεγαλύτερη απόδοση ισχύος (11.6 lm/W και 12.5 lm/W για τα B1-W και B1-Mo, αντίστοιχα Εικόνα 5-14β) και απόδοση φωτεινότητας/εξωτερική κβαντική απόδοση (28,8 cd/A /14.8% και 30,0 cd/A /15,4 % για τις διατάξεις με B1 -W και

B1 - Mo, αντίστοιχα, (Εικόνα 5-14γ) σε σύγκριση με τη διάταξη αναφοράς (10,0 lm/W και 24.0 cd/A / 12,3 %, αντίστοιχα).

Η μπλε PHOLED με B1 -Mo έδειξε την υψηλότερη συνολική απόδοση η οποία είναι περισσότερο από 25% μεγαλύτερη σε σύγκριση με τη διάταξη αναφοράς. Τα φάσματα ηλεκτροφωταύγειας (EL) όλων των μπλε PHOLEDs είναι πανομοιότυπα (Εικόνα 5-14δ) με peak στα 472 nm η οποία προέρχεται από FIrpic, άρα τα POMs δεν επηρεάζουν το φάσμα εκπομπής.



Εικόνα 5-14: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και φωτεινότητας-τάσης, (β) απόδοσης ισχύος, (γ) απόδοσης φωτεινότητας, (δ) ηλεκτροφωταύγειας.

device	V _{turn-on1} at 10 Cd/m ² (V)	J _{max} (mA/cm ²)	L _{max} (Cd/m ²) [at V]	Μέγιστη Απόδοση Φωτεινότητας (Cd/A) [σε L]	Μέγιστη Απόδοση Ισχύος (lm/W) [σε L]	Εξωτερική κβαντική απόδοση %
TmPyPB:Cs ₂ CO ₃	4.8	100	24000	24.0	10.0	12.3
POM B1-W	4.5	120	34500	28.8	11	14.8
POM B1-Mo	4.2	140	42000	30.0	12.5	15.4

Πίνακας 5-4: Χαρακτηριστικά λειτουργίας διόδων

5.3.3 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό έγινε βελτιστοποίηση των λειτουργικών χαρακτηριστικών φθορίζον και φωσφορίζον διόδων εκπομπής φωτός χρησιμοποιώντας ελλειμματικές πολυοξομεταλλικές ενώσεις του βολφραμίου και του μολυβδαινίου ως στρώματα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η βελτιστοποίηση των λειτουργικών χαρακτηριστικών οφείλεται στην μεγάλη ευκινησία των ηλεκτρονίων POMπου έχει ως αποτέλεσμα την μεγιστοποίηση της συγκέντρωση των φορέων στο κυρίως τμήμα του στρώματος εκπομπής., την χαμηλή ηλεκτρονιακή συγγένεια και την υψηλή ενέργεια ιονισμού προσφέροντας αποδοτική έκχυση ηλεκτρονίων από την κάθοδο αλλά και μπλοκάροντας τις οπές και της θερμικής τους σταθερότητας. Αυτό συνεπάγεται τη μείωση της τάσης ανοίγματος και λειτουργίας της διόδου, δηλαδή τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας.

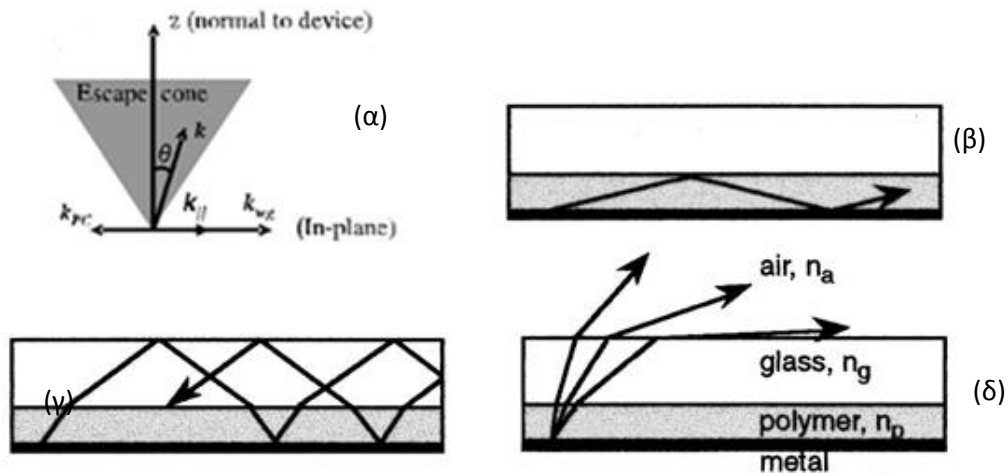
Για συνέχεια θα μπορούσαν να γίνουν περαιτέρω πειράματα με διαφορετικές πολυοξομεταλλικές ενώσεις, με διαφορετική συγκέντρωση, διαφορετικούς διαλύτες και συνθήκες επιστρώσεις για να διερευνηθεί διεξοδικότερα η επίδρασή τους στα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων.

Κεφάλαιο 6

6.1 Φαινόμενο συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων

Προηγουμένως δείξαμε ότι η προσθήκη POM που ανήκουν στην ελλειματική δομή *a*-Keggin ως ETL βελτιστοποιούν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των OLED. Τα ενθαρρυντικά αυτά αποτελέσματα έδωσαν το έναυσμα για να διερευνηθεί η επίδραση ενός POM που ανήκει στην δομή Keggin μαζί με νανοσωματίδια αργύρου ως υμένια μεταφοράς οπών (HTL). Ως επι το πλείστον τα μεταλλικά νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται για αύξηση της απόδοσης λόγω του φαινομένου συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (surface plasmon resonance effect, SPR). Το SPR είναι ένα φαινόμενο το οποίο προκαλείται από την αλληλεπίδραση του επιφανειακού φορτίου ενός μετάλλου με την προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η συχνότητα συντονισμού των νανοσωματιδίων είναι διαφορετική για κάθε μέταλλο και εξαρτάται επίσης από το μέγεθος και το σχήμα αυτού. Τα νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί η συχνότητα συντονισμού τους είναι στο ορατό/UV οπότε μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα μήκη κύματος των OLEDs. Το αποτέλεσμα του SPR είναι η δημιουργία ενός ενισχυμένου, χωρικά ανομοιογενούς ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή γύρω από την επιφάνεια των νανοσωματιδίων, το οποίο έχει την ιδιότητα να συγκεντρώνει τα προσπίπτοντα φωτόνια και στην συνέχεια να τα σκεδάζει, δηλαδή λειτουργούν σαν επανεκπομποί. Διάφορα μοντέλα βασισμένα στην θεωρία της οπτικής καταδεικνύουν ότι μόνο το φως που παράγεται μέσα σε έναν κώνο με γωνία $\theta_c = \sin^{-1}/n$ (Εικόνα 6-1α) [41-42], όπου n ο δείκτης διάθλασης του ενεργού υλικού, μπορεί να διαφύγει. Σε ένα τυπικό οργανικό υλικό όπου $n=1.7$ η μέγιστη γωνία είναι $\theta_c=36^\circ$. Παρόλο που έχει επιτευχθεί σχεδόν 100% εσωτερική κβαντική απόδοση, η εξωτερική κβαντική απόδοση παραμένει χαμηλή. Μόνο το 20% του παραγόμενου φωτός είναι ωφέλιμο.

Το υπόλοιπο 80% παγιδεύεται μέσα στην διάταξη. Αυτό προκύπτει από τις μεγάλες διαφορές των δεικτών διάθλασης των στρωμάτων που αποτελούν την OLED (ITO/οργανικό υλικό $n=1,7-2$, γυάλινο υπόστρωμα $n=2$, αέρας $n=1$). Το 40-60% παγιδεύεται μεταξύ του ITO και του οργανικού υλικού (waveguide mode) (Εικόνα 6-1β) λόγω της ολικής εσωτερικής ανάκλασης στην διεπιφάνεια ITO και οργανικού υλικού. Το υπόλοιπο 20-40% παγιδεύεται μέσα στο γυάλινο υπόστρωμα (glass mode) (Εικόνα 6-1γ) λόγω και πάλι της εσωτερικής ολικής ανάκλασης στην διεπιφάνεια αέρα-γυάλινο υπόστρωμα. Τελικά μόνο το 20% διαφεύγει στον αέρα (Εικόνα 6-1δ).

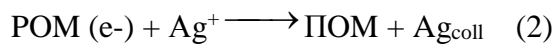


Εικόνα 6-1: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (α) Κώνος από την οποία διαφεύγει το φως (β) waveguide mode, (γ) glass mode (δ) Το φως που διαφεύγει στον αέρα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω τα νανοσωματίδια αργύρου θα μπορούσαν να αυξήσουν την εξωτερική κβαντική απόδοση.

6.2 Πολυοξομεταλλικές ενώσεις του βολφραμίου μαζί με νανοσωματίδια αργύρου (Ag NP) ως στρώματα μεταφοράς οπών

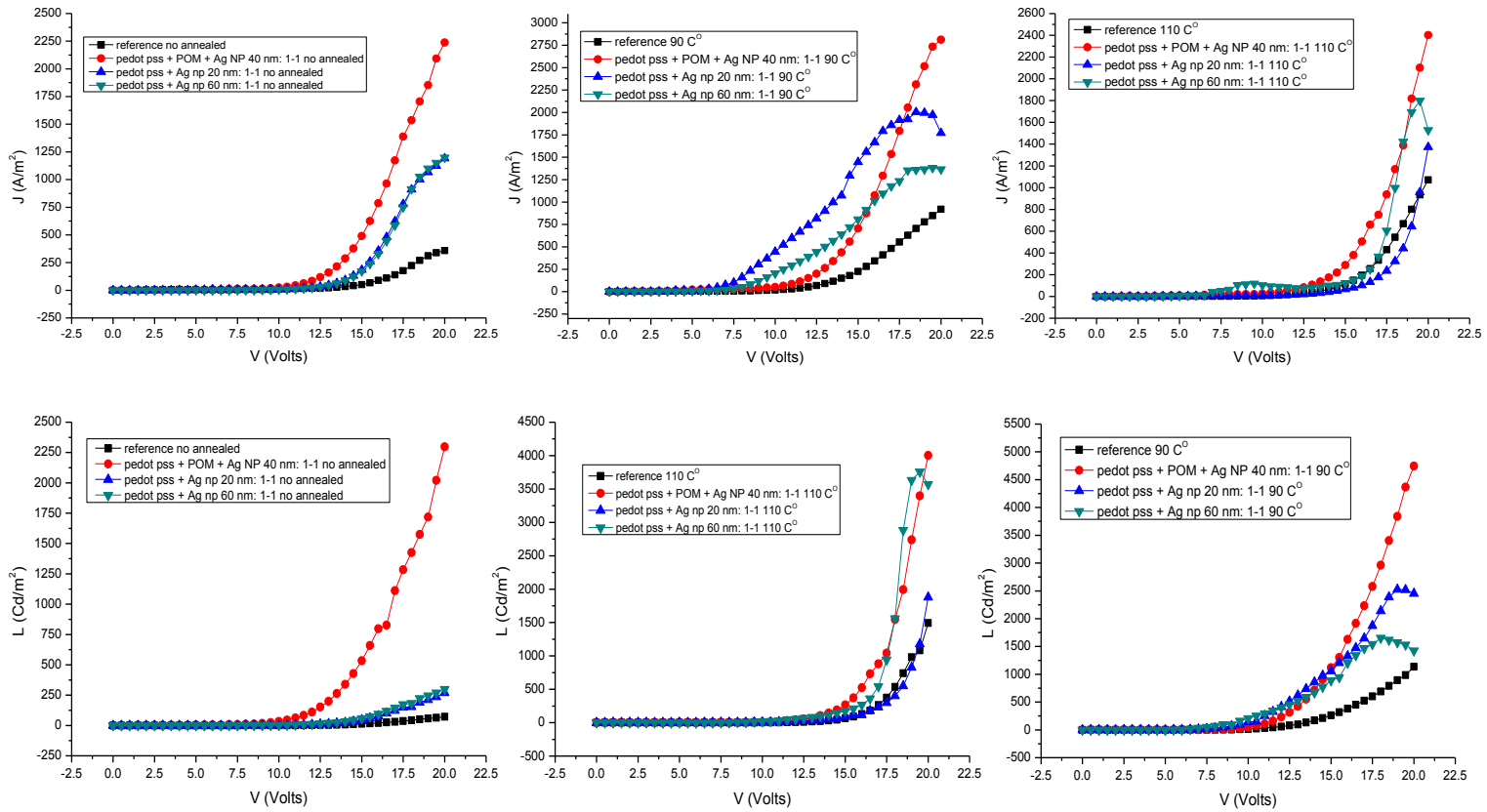
Στο Εργαστήριο «Καταλυτικών – Φωτοκαταλυτικών Διεργασιών βασισμένων στη χρήση Νανουλικών» έχει αναπτυχθεί μια νέα φωτοχημική μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων μετάλλων όπου τα POM λειτουργούν ταυτόχρονα ως φωτοκαταλύτες, αναγωγικά αντιδραστήρια και σταθεροποιητές. Στα πειράματα που διεξήχθησαν τα νανοσωματίδια παρασκευάστηκαν με την **διαδικασία ενός σταδίου**. Διάλυμα $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-} \cdot 10^{-3}\text{M}$ /προπαν-2-όλης $1\text{M}/\text{AgNO}_3 \cdot 5.7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ απαερώθηκε για 30 min με διαβίβαση αζώτου και φωτολύθηκε με χρήση ακτινοβολίας UV και έδωσαν νανοσωματίδια αργύρου με διάμετρο 40 nm. Η πειραματική διαδικασία ενός σταδίου (one-pot) περιλαμβάνει την ταυτόχρονη φωτοχημική παρασκευή της ανηγμένης πολυοξομεταλλικής ένωσης και την παρασκευή νανοσωματιδίων αργύρου μέσω αναγωγής του ιοντικού αργύρου από την ανηγμένη πολυοξομεταλλική ένωση:



Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήσαμε το POM με τα νανοσωματίδια αργύρου και σκέτα νανοσωματίδια σε μίγμα με το pedott-pss με αναλογία 1-1. Τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν μονά τους είναι αγορασμένα από την Alfa Aesar με διάμετρο 20 και 60 nm. Οι συνθήκες επίστρωσης του μίγματος είναι 7000 rpm για 40 sec και έπειτα ανόπτηση στους 140 C° για 20 λεπτά.

Κατασκευάστηκαν 2 OLEDs με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS+Ag NP(20,60nm)/F8BT/Al και μία OLED με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS+Ag NP 40nm+POM/Al και μια με δομή Γυαλί/ITO/PEDOT:PSS/F8BT/Al η οποία χρησιμοποιείται ως δείγμα

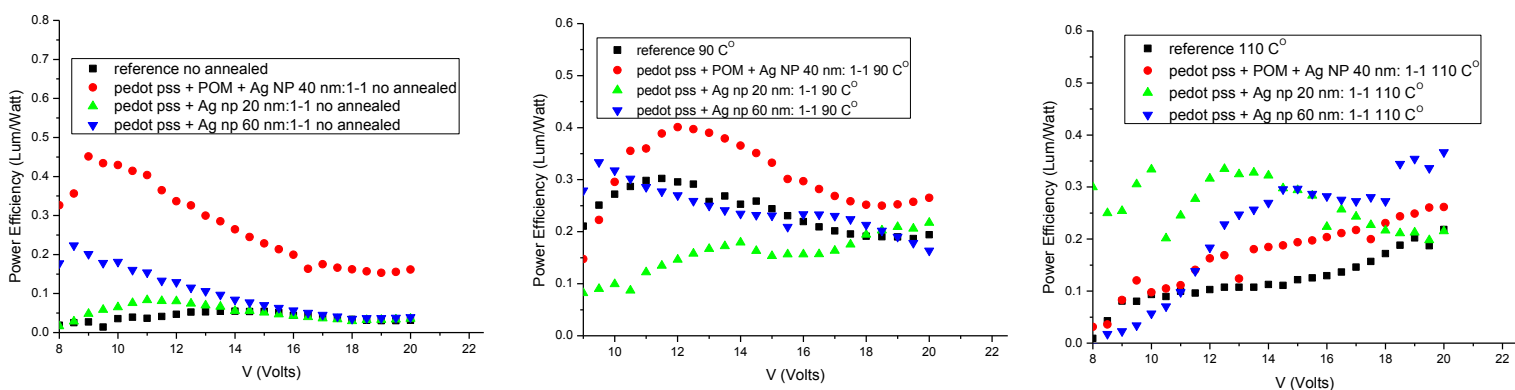
αναφοράς. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά από θερμική κατεργασία σε 2 διαφορετικές θερμοκρασίες για 10 λεπτά, στους 90 C⁰ και στους 110 C⁰



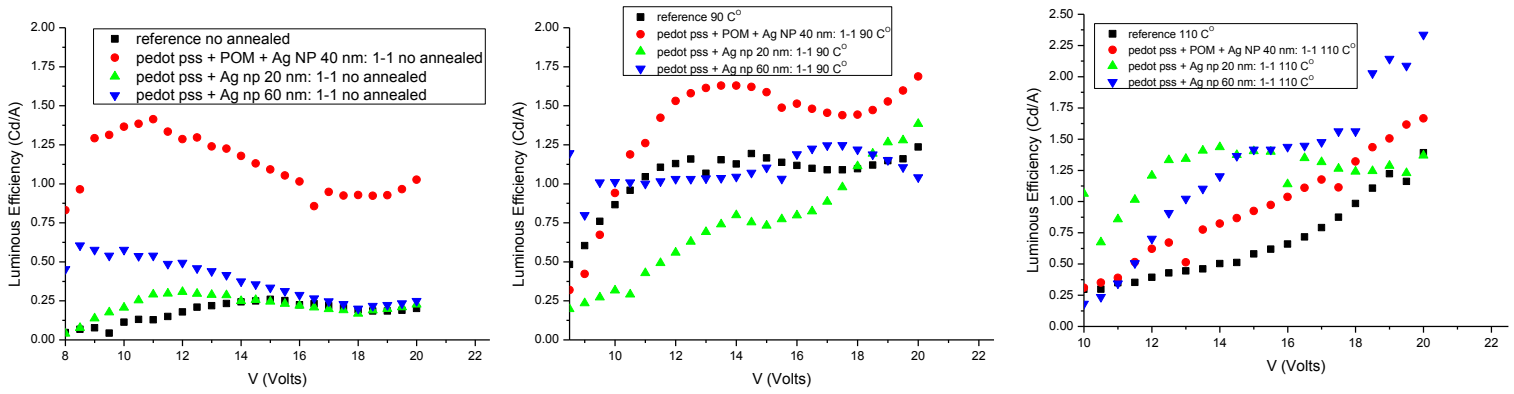
Εικόνα 6-2: Χαρακτηριστικές καμπύλες: (πάνω) πυκνότητας ρεύματος-τάσης και (κάτω) φωτεινότητας-τάσης για διαφορετικές συγκεντρώσεις

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) και φωτεινότητας-τάσης (L-V) (Εικόνα 6-2) αποκαλύπτουν ότι η λειτουργία των διατάξεων βελτιώθηκε και ιδιαίτερα η διάταξη POM + τα νανοσωματίδια αργύρου, σε σχέση με την OLED αναφοράς σε όλες τις θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα η πυκνότητα ρεύματος για τη διάταξη με τα POM + τα νανοσωματίδια αργύρου στους 90 C⁰ είναι 3 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την OLED αναφοράς (919.2 A/m² έναντι 2812.2 A/m²), ενώ στη φωτεινότητα παρατηρείται μια τετραπλάσια αύξηση (4745 Cd/m² έναντι 1136.3 Cd/m²). Επιπρόσθετα, η τάση ανοίγματος της φωτεινότητας (εδώ ορίζεται ως η τάση για L=1 cd/m²) μειώνεται από τα 7 V για τη

διάταξη αναφοράς στα 2.42 V. Η βελτίωση οφείλεται στην αύξηση του ρυθμού έγχυσης οπών λόγω του POM, στην ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου λόγω του επιφανειακού πλασμονίου (SP) [43] στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων το οποίο ενισχύει την κινητικότητα των οπών και ότι τα νανοσωματίδια λειτουργούν ως p-type υλικό. Η αύξηση της φωτεινότητας οφείλεται ίσως λόγω των νανοσωματιδίων και του φαινομένου SPR. Παρατηρείται η διάταξη με τα POM και τα νανοσωματίδια αργύρου σε σχέση με τις διατάξεις με τα σκέτα νανοσωματίδια έχουν αρκετά μεγάλη διαφορά στην μέγιστη φωτεινότητα (L_{max}). Από μελέτες [44], έχει αποδειχθεί ότι η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων και του εκπομπού επηρεάζει την απόδοση του SPR. Εάν η απόσταση είναι πολύ κοντά η μακριά δεν ευνοείται η σύζευξη του εκπεμπόμενου φωτός με τα νανοσωματίδια. Το γεγονός ότι η διάταξη με τα POMs έχει αυξημένη φωτεινότητα ίσως υποδηλώνει την οργάνωση των POMs και των νανοσωματιδίων με τέτοιο τρόπο ώστε η απόσταση τους να είναι τέτοια ώστε να επωφελομαστε από το SPR. Όσο αναφορά την απόδοση φωτεινότητας και φωτεινής ισχύος παρατηρούμε, όπως περιμέναμε τα καλύτερα αποτελέσματα τα έχουμε για την διάταξη με το POM μαζί με τα νανοσωματίδια αργύρου (Εικόνα 6-3,4). Στους 90 C^o η απόδοση φωτεινότητας και ισχύος έφτασε στα 1.68 Cd/ Aκαι 0.4 Lm/W αντίστοιχα έναντι 1.3 Cd/Aκαι 0.3 Lm/W για την διάταξη αναφοράς.



Εικόνα 6-3: Χαρακτηριστικές καμπύλες: απόδοσης ισχύος



Εικόνα 6-4: Χαρακτηριστικές καμπύλες απόδοσης φωτεινότητας για διαφορετικές θερμοκρασίες.

	Reference no annealed	pedot pss + POM + Ag np 40 nm: 1-1 no annealed	pedot pss + Ag np 20 nm: 1-1 no annealed	pedot pss + Ag np 60 nm: 1-1 no annealed	Reference 90 C	pedot pss + POM + Ag np 40 nm: 1-1 90 C	pedot pss + Ag np 20 nm: 1-1 90 C	pedot pss + Ag np 60 nm: 1-1 90 C	Reference 110C	pedot pss + POM + Ag np 40 nm : 1-1 110 C	pedot pss + Ag np 20 nm: 1-1 110 C	pedot pss + Ag np 60 nm: 1-1 110 C
V turn on 1 (1 cd/m ²)	9.9	3.8	8.94	8.39	7	2.42	5.5	6.18	9.4	6	5.75	8.1
V turn on 2 (10 cd/m ²)	14.4	7.9	12.44	11.7	9.5	8.3	6.85	6.34	12.2	8.6	10.9	9.9
Lmax (cd/m ²)	71.6	2297.4	270.2	298.9	1136.3	4745	2527	1651	4001	5568	1878	3756.1
Jmax (A/m ²)	357.7	2237.7	1192.5	1198.6	919.2	2812.2	2003.5	1382	1071.7	2402.3	1372.5	1799.4
LEmaxcd /A)	0.25 at 15 V	1.41 at 11 V	0.3 at 12 V	0.6 at 8.5 V	1.23 at 20 V	1.68 at 20 V	1.38 at 20 V	1.24 at 17.5 V	1.39 at 20 V	1.66 at 20 V	1.43 at 14 V	2.33 at 20 V
PEmax lm/W	0.05 at 14 V	0.45 at 9 V	0.08 at 11 V	0.22 at 8.5 V	0.3 at 11.5 V	0.4 at 12 V	0.21 at 20 V	0.34 at 8 V	0.21 at 20 V	0.26 at 20 V	0.33 at 12.5 V	0.36 at 20 V

Πίνακας 6-1: Χαρακτηριστικά λειτουργίας διόδων

6.3 Συμπεράσματα

.Στο κεφάλαιο αυτό έγινε βελτιστοποίηση των λειτουργικών χαρακτηριστικών φθορίζον διόδων εκπομπής φωτός με χρήση νανοσωματιδίων αργύρου σταθεροποιημένων με POM και σκέτων νανοσωματιδίων αργύρου όταν αναμιχθούν με το σύνηθες υμένιο μεταφοράς οπών PEDOT:PSS. Βρέθηκε ότι νανοσωματιδίων αργύρου μαζί με το POM βελτιώνουν κατά πολύ τα ηλεκτροπτικά χαρακτηριστικά των διόδων σε σχέση με τα σκέτα νανσωματίδια και και την διάταξη αναφοράς. Η βελτίωση οφείλεται στην αύξηση του ρυθμού έγχυσης οπών λόγω του POM και στην ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου λόγω του επιφανειακού πλασμονίου (SP) όσο αναφορά τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Για τα οπτικά χαρακτηριστικά η βελτίωση αποδίδεται τόσο στην αποτελεσματική συγκέντρωση των φορέων στο κυρίως τμήμα εκπομπής όσο και στο φαινόμενο του συντονισμού επιφανειακού πλασμονίου. Μελλοντικά σίγουρα επιβάλλεται περαιτέρω μελέτη, όπως για παράδειγμα νανοσωματίδια με διαφορετικές διαμέτρους διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικά είδη νανοσωματιδίων (Au,Cu).

Βιβλιογραφία

- [1] Π. Αργεΐτης, «Πολυμερή στην Μικροηλεκτρονική» (Σημειώσεις του μαθήματος Επιστήμη υλικών των πολυμερών και εφαρμογές»), 2003.
- [2] D. Kantha, S. Ahmad, S. You, Condensed matter physics II, “Semoconducting and Metallic Polymers”, 2004.
- [3] J. Margolis, “Conductive polymers and Plastics”, Chapman and Hall, 1989.
- [4] Π.Χ. Ιωάννου <<Προχωρημένη αναλυτική χημεία>> (Σημειώσεις μαθήματος εργαστηρίου αναλυτικής χημείας).
- [5] N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, and R. H. Friend, *Chemical Physics Letters*.
- [6] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*.
- [7] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appi. Physcis. Letters*
- [8] W. Mehl, K. Buchner, *J. Phys. Chem.*, 47(1965)76
- [9] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradkey, A. R. Brow, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P.L. Burn, A. B. Hplmes, *Nature*, 347(1990)539
- [10] P.Stark, D. Wresting, “OLED-Evaluation and clarification of the new Organic Light Emiting Display Tecnology”, examensarbeit, Linköping University, 2003, P. 9
27

- [11] S. Berleb, W. Brütting, M. Schwoever, R. Wehrmann, A. Elschner, J. Appl. Phys., 83(1998)4403
- [12] Stanford Resources, Display Trends Magazine, Summer 2001 Issue
- [13] S. Forrest, P. Burrows, M. Thompson, The dawn of organics electronics-IEEE Spectrum, 2000, p29-34
- [14] H. Antoniadis, Overview of OLED Display technology, 2004, p5
- [15] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, and W. S. Wu, *Advanced Materials* 12, 1737 (2000).
- [16] R. Forrest, D. D. C. Bradley, and M. E. Thompson, *Advanced Materials* **15**, 1043 (2003).
- [17] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999).
- [18] www.LightEmittingDiodes.org.
- [19] K. Pichler, W. E. Howard, O. Prache, SPIE, 3797(1999)258
- [20] W. Brütting, S. Berleb, and A. G. Mückl, *Organic Electronics* **2**, 1 (2001).
- [21] H. B. Michaelson, *IBM Journal of Research and Development* **22**, 72 (1978).
- [22] Jan Blochwitz, Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers
- [23] Παναγιώτης Αργείτης, Πολυηλεκτρονική φωτοαγωγή των ετεροπολυανιόντων $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$, $PV_2W_{10}O_{40}^{5-}$, $PV_2Mo_{10}O_{40}^{5-}$

- [24] Pope, M.T. , Heteropoly and Isopoly Oxometalates, JϕSrgensen,CK., et al., Eds, Inorganic Chemistry Concepts, Vol. 8, Springer Verlag, Berlin, 1983.
- [25] Tsigdinos, G.A., Topics Curr. Chem., 1978, 76, 1.
- [26] Jeannin, Y.; Fournier M., βλέπε αναφορά (37), ρ. 142.
- [27] Borgarello, E., Kiwi, J., Pelizetti, E., Visca, M., Grätzel, M., J. Am. Chem. Soc, 1981, 103, 6324.
- [28] Wu, H., J. Biol. Chem., 1920, 43, 189.
- [29] a) Yamase, T., Ikawa, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, 50, 74. b) Yamase, T., J. Chem. Soc, Chem. Cornu , 1979 , 697.
- [30] Hallada, C.J., Tsigdinos, G.A., J. Phys. Chem., 1968, 72, 4304.
- [31] Courtin, P., Chauveau, F., Bull. Soc. Chim. France, 1967, 2461.
- [32] a) Lehn, Jean-Marie; Sauvage, J.P., Nouv. J. [33]Chim., 1977,1, 449. b) Kirch, M.; Lehn, Jean-Marie; Sauvage, J.P., Helv. Chim. Acta, 1979, 62, 1345.
- [34] Lipscomb, W.N. , Inorg. Chem., 1965, 4_, 132.
- [35] Keggin, J.F., Nature, 1933, 131, 908, Proc. Roy. Soc. A., 1934, 144, 75.
- [36] Baker, L.C.W., Figgis, J.S., J. Am. Chem. Soc, 1970, 92, 3794.
- [37] Pope, M.T., Inorg. Chem., 1976, 15, 2068.
- [38] Dawson, B., Acta Cryst., 1953, 6, 113.
- [39] Αρχέξενόργανη ανάλυση, Douglas Skoog

[40] Water-Soluble Lacunary Polyoxometalates with Excellent Electron Mobilities and Hole Blocking Capabilities for High Efficiency Fluorescence and Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes.

[41] Won Hoe Koo, Soon Moon Jeong, Fumito Araoka, Ken Ishikawa, Suzushi Nishimura, Takehiro Toyooka and Hideo Takezoe. *Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles*. nature photonics. 21 February, 2010.

[42] Ali M. Adawi, Liam G. Connolly, David M. Whittaker, and David G. Lidzey. *Improving the light extraction efficiency of red-emitting conjugated polymer light emitting diodes*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 99.March ,2006.

[43] Samira Khadir, Mahmoud Chakaroun, Abderrahmane Belkhir, Alexis Fischer, Omar Lamrous, and Azzedine Boudrioua. *Localized surface plasmon enhanced emission of organic light emitting diode coupled to DBR cathode microcavity by using silver nanoclusters*

[44] J. C. Ostrowski, A. Mikhailovsky, D. A. Bussian, M. A. Summers, S. K. Buratto, and G. C. Bazan. *Enhancement of Phosphorescence by Surface Plasmon Resonances in Colloidal Metal Nanoparticles: The Role of Aggregates*. Adv. Funct. Mater. 16(9), 1221–1227 (2006)