

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ

Διπλωματική Εργασία

Οργανική Ηλεκτροφωτοβολία :

Αρχές, κατασκευή και εφαρμογές.

Κουτσανδριάς Νικόλαος

Περιεχόμενα

1	Οργανική Ηλεκτροφωτοβολία και διατάξεις	5
1.1	Πρώτες παρατηρήσεις.....	5
1.2	Πολυστρωματικές δομές.....	6
1.3	Μοριακές δομές υλικών σε HTL, ETL & EML	9
1.4	Κβαντική απόδοση EL.....	11
2	Άμορφα μοριακά υλικά πολυμερή	15
2.1	Εισαγωγή.....	15
2.2	Άμορφα μοριακά υλικά για τη μεταφορά οπών	18
2.3	Άμορφα μοριακά υλικά για τη μεταφορά ηλεκτρονίων	19
2.4	Άμορφα υλικά για τον εμποδισμό μεταφοράς οπών	23
2.5	Μεταφορά φορτίου στα άμορφα μοριακά υλικά.....	26
2.6	Πολυμερή	29
3	Συσκευές απεικόνισης με OLEDs	33
3.1	Εισαγωγή.....	33
3.2	Μονοχρωματικές οθόνες.....	34
3.3	Οθόνες πλήρους χρώματος	36
3.3.1	Εισαγωγή	36
3.3.2	Άσπρο OLED με φίλτρο χρώματος	38
3.3.3	Μπλε OLED με CCM.....	39
3.3.4	OLEDs σε στοίβες (Stacked OLEDs).....	39
3.3.5	Μέθοδος εκτύπωσης ψεκασμού (Ink-Jet Printing) ...	39
3.4	Συσκευές απεικόνισης με Active Matrix.....	40
4	Φωτισμός με OLEDs	43
4.1	Εισαγωγή.....	43
4.2	Παραγωγή φωτός υψηλής ποιότητας	44
4.3	Χρόνος ζωής.....	48

5	Οργανικά Ηλεκτρονικά	49
5.1	Εισαγωγή.....	49
5.2	OCMOS.....	49
5.3	Ηλεκτρονικό χαρτί	51
5.4	Χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες	51
5.5	Φωτοβολταϊκά και ηλιακά κύτταρα.....	54
5.6	Οργανικά spintronics.....	55

Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Σχέση φωτεινότητας και εισρχόμενης πυκνότητας ρεύματος σε μονοκρύσταλλο ανθρακίνης	6
1.2	Σχηματική αναπαράσταση 2-στρωματικού OLED	7
1.3	Οι δύο τύποι 2-στρωματικών OLED και το 3-στρωματικό σε σχηματική αναπαράσταση	8
1.4	Οργανικά μόρια υλικών σε HTL, ETL & EML δομές	10
1.5	Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών που συμβαίνουν μέσα σε ένα OLED και οι αντίστοιχοι συντελεστές απόδοσης. . .	12
1.6	Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός OLED	13
2.1	Μικροδομή κρυσταλλικού υλικού. Στη συγκεκριμένη περίπτωση του χλωριούχου νατρίου (NaCl, αλάτι)	16
2.2	Σημειακές πλεγματικές ατέλειες	16
2.3	Γραμμικές πλεγματικές ατέλειες	17
2.4	Άμορφα μοριακά υλικά για μεταφορά οπών	20
2.5	Άμορφα μοριακά υλικά για μεταφορά οπών	21
2.6	Άμορφα μοριακά υλικά για μεταφορά οπών	22
2.7	Υλικά για τη μεταφορά ηλεκτρονίων	24
2.8	Υλικά για τη μεταφορά ηλεκτρονίων	25
2.9	Υλικά για τον εμποδισμό των οπών	27
2.10	Μοριακή δομή για τα: PPV8, PPT, OXAPPV1, OXAPPV2, OXAPPT31	
2.11	Γραφήματα της πυκνότητας ρεύματος και της έντασης του εκπεμπόμενου φωτός για OXAPPV1, PPV8	32
3.1	Ηλεκτρονική διάταξη ενός Passive Matrix display	35
3.2	Σχηματική αναπαράσταση ενός PM μαζί με τα στοιχεία απεικόνισης ..	35
3.3	Τομή ενός έτοιμου PM	36
3.4	Σχηματική απεικόνιση δύο διαφορετικών τύπων OLED, Το αριστερό έχει διάφανη κάθοδο και άνοδο οπότε εκπέπει φως αμφίπλευρα, ενώ	

όταν είναι απενεργοποιημένο παρουσιάζει διαφάνεια 85% στο διερχόμενο φως. Το δεξί είναι μια συνηθισμένη κατασκευή με αδιαφανή κάθοδο.....	37
3.5 Μια οθόνη OLED πλήρους χρώματος και μεγάλης διαγωνίου (17in.)	37
3.6 Τομές εικονοστοιχείων για διάφορες υλοποιήσεις οθονών OLED πλήρους χρώματος.....	38
3.7 Σχηματική απεικόνιση συσκευής απεικόνισης με διάταξη Active Matrix	40
4.1 OLED μεγάλης επιφάνειας που εκπέμπει άσπρο φως. Το μοναδικό φως που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη της φωτογραφίας ήταν αυτό του OLED.	44
4.2 Παραγωγή άσπρου φωτός υψηλής ποιότητας με μπλε OLED και φίλτρα κάτω μετατροπής.....	47
5.1 Το μικροκύκλωμα του καταχωρητή μετατόπισης καιθώς και το διάγραμμα λειτουργίας του όπου πέρα από την έξοδο φαίνονται τα δεδομένα εισαγωγής και το ρολόι χρονισμού του κυκλώματος,	50
5.2 Υπόβαθρο οργανικών τρανζίστορ που οδηγούν τα στοιχεία απεικόνισης σε ηλεκτρονικό χαρτί.....	52
5.3 Χρονόγραμμα του ρεύματος του οχετού ενός οργανικού τρανζίστορ στο ελεύθερο περιβάλλον (κόκκινη γραμμή) και στην παρουσία εξανόλης (πράσινη γραμμή) και δίπλα το χρονόγραμμα παρουσία της εξανόλης μετά από 60 δοκιμές.....	52
5.4 Χρονόγραμμα του ρεύματος του οχετού ενός οργανικού τρανζίστορ με πολύ μικρή επιφάνεια επαφής του οργανικού στρώματος με την ουσία.....	53
5.5 Σχήμα και φωτογραφία ανιχνευτικής διάταξης που αντιδρά και όταν η ουσία είναι διαλυμμένη στο νερό.....	54

Κατάλογος Πινάκων

2,1 Αποδόσεις $\eta\%$ OLED με υβριδικά πολυμερή

Περίληψη

Οργανική ηλεκτροφωτοβολία (Electro Luminescence) ονομάζεται το φαινόμενο της εκπομπής ακτινοβολίας κατά την αποδιέγερση ηλεκτρονίων σε π-συζυγιακά μοριακά συστήματα.

Η εφαρμογή αυτού του φαινομένου γίνεται στις λεγόμενες συσκευές OLED (Organic Light-Emitting Diodes). Το φαινόμενο πρωτοπαρατηρήθηκε το 1960 από τους Helfrich και Schneider οι οποίοι προχώρησαν στην κατασκευή απλών και πολυστρωματικών OLEDs, ερευνώντας τις μοριακές δομές των υλικών και τις κβαντικές τους αποδόσεις.

Η έρευνα για την εύρεση των βέλτιστων υλικών οδήγησε στην χρήση άμορφων μοριακών υλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες σε κάθε περίπτωση. Η χρήση των συσκευών OLED βρήκε εφαρμογή σε συσκευές απεικόνισης (μονοχρωματικές οθόνες, οθόνες πλήρους χρώματος και συσκευές απεικόνισης με active matrix), σε μεθόδους γενικού φωτισμού υψηλής ποιότητας.

Τα πλεονεκτήματα των συσκευών OLED είναι κυρίως η ποικιλία των μοριακών υλικών και η χαμηλού κόστους κατασκευή και επεξεργασία τους σε σχέση με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα ανόργανα υλικά. Για αυτό το λόγο είναι σε εξέλιξη η διαδικασία για ένταξη στους σύγχρονες ηλεκτρονικές εφαρμογές όπως είναι το ηλεκτρονικό χαρτί, οι χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες, τα φωτοβολταϊκά και ηλιακά κύτταρα και στα ολοκληρωμένα κυκλώματα OCMOS.

Αν και η ανακάλυψη της οργανικής ηλεκτροφωτοβολίας EL καθώς και η κατασκευή και η μελέτη αυτών των διατάξεων και των υλικών έχει ήδη κάποιες δεκαετίες ιστορία οι γνώσεις μας και οι τεχνικές κατασκευής δεν είναι σε αρκετά ώριμο στάδιο για να αντιμετωπιστούν κάποια βασικά προβλήματα όπως αυτά που παρουσιάστηκαν στη μελέτη της κατασκευής συσκευών απεικόνισης και γενικού φωτισμού και για αυτό το λόγο η έρευνα πάνω στα OLED συνεχίζεται.

Summary

Organic Electro Luminescence is called the phenomenon of the emission of radiation during the electrons' decay in molecular systems. This phenomenon is applied in the so called OLED (Organic Light-Emitting Diodes) devices. It was first cited at 1960 from Helfrich and Schneider who manufactured the first simple as well as multilayer structured OLEDs, investigating the *molecular structures of materials and their quantum yields*.

The research for the best fitting materials led to the use of *amorphous molecular materials with desired properties in all circumstances*. The usage of the OLEDs was applied in *imaging devices (monochrome screens, full-color imaging devices and active matrix) as well as in methods for general high-quality lighting*. The advantages of OLED devices are mainly a *variety of molecular materials and low cost manufacturing and processing in relation to the widely used inorganic materials*. Thus, *it is in the process of integration into a modern electronic applications such as electronic paper, chemical and biological sensors, photovoltaics and solar cells and integrated circuits OCMOS*.

Although the discovery of the organic Electro Luminescence and the construction and study of these devices and materials has already evolved for a few decades, our knowledge of construction techniques are not mature enough to address some basic problems such as those presented in study of manufacturing imaging devices and general lighting. For this reason, the research on OLED continues.

Εισαγωγή

Οργανική ηλεκτροφωτοβολία (Electro Luminescence) ονομάζεται το φαινόμενο της εκπομπής ακτινοβολίας κατά την αποδιέγερση ηλεκτρονίων σε π-συζυγιακά μοριακά συστήματα. Η εφαρμογή αυτού του φαινομένου γίνεται στις λεγόμενες συσκευές OLED (Organic Light-Emitting Diodes) όπου όπως υποδηλώνει και το όνομα, το ρόλο των π-συζυγιακών συστημάτων παίζουν οργανικές ενώσεις όπως τα πολυμερή. Τα OLED εκπέμπουν έντονο φως και σε όλη την περιοχή του ορατού φάσματος, δηλαδή όλα τα χρώματα. Οι διεγερμένες καταστάσεις των υλικών μέσα στα OLED δημιουργούνται με τη βοήθεια της τάσης που εφαρμόζεται σε αυτά. Ένα πλεονέκτημα αυτών των συσκευών έναντι των συνηθισμένων ανόργανων LED είναι ότι με τα πρώτα μπορούμε να κατασκευάσουμε εκτεταμένες πηγές φωτός λόγω του πιο εύκολου τρόπου δημιουργίας και επεξεργασίας οργανικών υλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Μέχρι και τις μέρες μας έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στην κατασκευή τεχνητών πηγών φωτός όπως λάμπες αερίου, πυρακτώσεως, φθορισμού, ανόργανα LED και ημιαγωγικά LASER. Στις παραπάνω περιπτώσεις η εκπομπή γίνεται είτε από πολύ θερμά σώματα, είτε από διεγερμένα άτομα ή στερεά. Αντίθετα το φως που εκπέμπουν πολλοί ζωντανοί οργανισμοί όπως μανιτάρια, ψάρια, χέλια κ,λ,π, βασίζονται σε μεταβάσεις μοριακών συστημάτων από κάποια διεγερμένη κατάσταση τους σε κάποια θεμελιώδη. Αυτό μόνο πρόσφατα έγινε τεχνολογικά εφικτό με την κατασκευή των OLED.

Παρακάτω θα χρησιμοποιήσουμε μια ιστορική πορεία προσέγγισης του θέματος ξεκινώντας από τις πρώτες παρατηρήσεις EL από μικρά μόρια και συνεχίζοντας με την παρουσίαση των πιο εξελιγμένων πολυστρωματικών OLED και την κατασκευή πολυμερικών OLED θα φτάσουμε στην παρουσίαση των σύγχρονων εφαρμογών σε συσκευές απεικόνισης και στην πιο φιλόδοξη επιδίωξη εφαρμογής αυτής της τεχνολογίας, δηλαδή στην χρήση των OLED για γενικής χρήσης φωτισμό και αντικατάσταση των σημερινών πηγών φωτισμού όπως οι λάμπες πυρακτώσεως και φθορισμού.

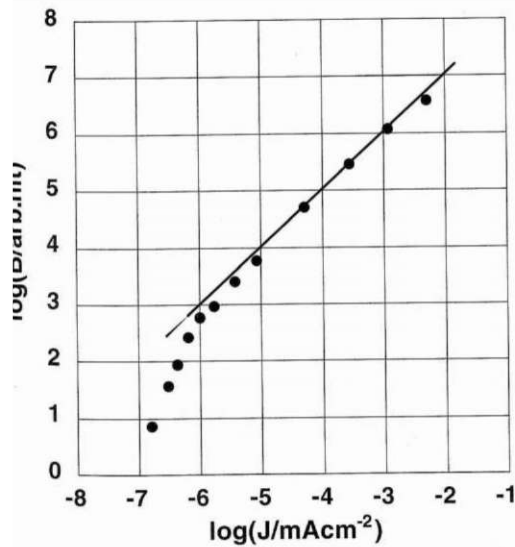
Κεφάλαιο 1

Οργανική Ηλεκτροφωτοβολία και διατάξεις

1.1 Πρώτες παρατηρήσεις

Γύρω στο 1960 οι Helfrich και Schneider παρατήρησαν έντονη ηλεκτοφωτοβολία εφαρμόζοντας τάση σε ένα μονοκρυστάλλο ανθρακίνης μέσω ηλεκτροδίων τα οποία ήταν ηλεκτρολυτικά διαλύματα που περιείχαν θετικά (άνοδος) και αρνητικά (κάθοδος) ιόντα ανθρακίνης. Όπως φαίνεται και στο σχ. 1,1 τα αποτελέσματα από αυτό το πείραμα δείχνουν ότι η φωτεινότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας σχετίζεται γραμμικά με την εισερχόμενη πυκνότητα ρεύματος για μεγάλο εύρος του τελευταίου. Αυτό το γεγονός υποδηλώνει ότι λαμβάνει μέρος μια διαδικασία έγχυσης φορέων το οποίο είναι βασικό για τον προσδιορισμό της κβαντικής απόδοσης- η τελευταία ορίζεται ως ο λόγος των εκπεμπόμενων φωτονίων προς τα εγχυόμενα φορτία. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η εκπομπή προερχόταν κυρίως από μια περιοχή κοντά στην άνοδο πράγμα που σημαίνει ότι υπήρχε έγχυση ηλεκτρονίων από την κάθοδο τα οποία κινούνταν μέσα στον μονοκρυστάλλο και όταν έφταναν κοντά στην άνοδο συνδέονταν με θετικές οπές που εγχύονταν εκεί, ακτινοβολώντας φωτόνια. Τέλος σημειώνουμε ότι με βάση την παραπάνω παρατήρηση φαίνεται καθαρά ότι η μετακίνηση των φορέων και η επανασύδεση τους σχετίζονται με διαδικασίες που εξαρτώνται και λαμβάνουν μέρος στο κυρίως σώμα ή σώμα (bulk) του υλικού σε αντίθεση με τις ανόργανες ημιαγωγικές επαφές (p-n) όπου μας ενδιαφέρει η κατανομή των φορέων πάνω στην επαφή.

Αργότερα παρατηρήθηκε το φαινόμενο της EL και σε διάφορους άλλους οργανικούς μονοκρυστάλλους ωστόσο επειδή τα ασταθή και προβληματικά υγρά ηλεκτρόδια αντικαταστάθηκαν από στερεά τα οποία έχουν μικρότερη αποτελεσματικότητα στην έγχυση φορέων η EL ήταν λιγότερο αποδοτική. Το θέμα



Σχήμα 1.1: Σχέση φωτεινότητας και εισρχόμενης πυκνότητας ρεύματος σε μονοκρυσταλλο ανθρακίνης

της κατασκευής αποδοτικών επαφών στερεάς κατάστασης είναι ένα σημαντικό πεδίο έρευνας.

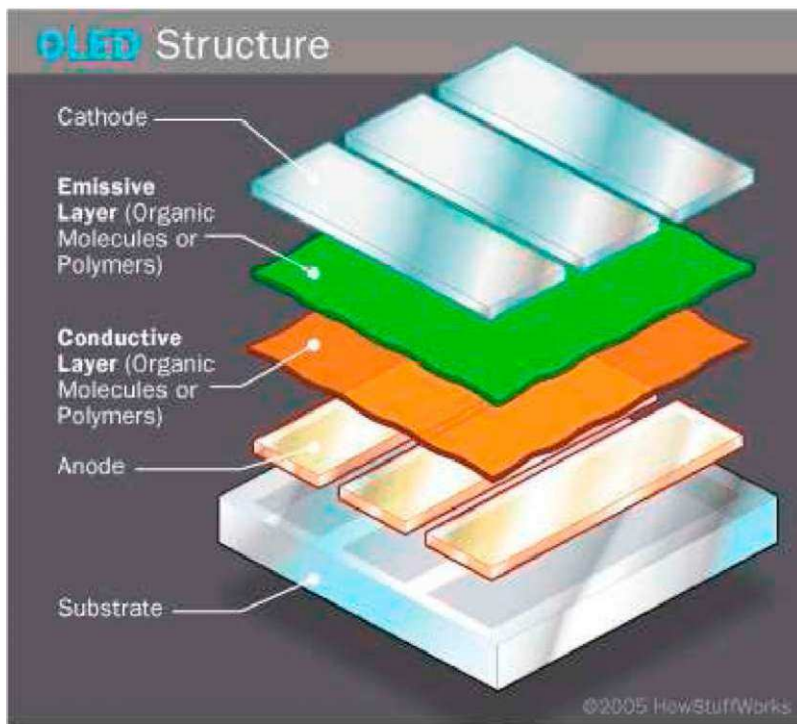
Ωστόσο η EL από οργανικούς μονοκρυστάλλους δεν έχει καμία πρακτική αξία διότι για να επιτευχθεί χρειάζονται υψηλές τάσεις, οι ακτινοβολούσες επιφάνειες είναι μικρές και τέλος η επεξεργασία των μονοκρυστάλλων είναι όχι και τόσο απλή υπόθεση. Αυτό οδήγησε στην κατασκευή OLED με λεπτά οργανικά φιλμ στη θέση των μονοκρυστάλλων τα οποία είχαν αρκετά χαμηλή κβαντική απόδοση και ήταν ασταθή. Το σκηνικό άλλαξε το 1987 με την κατασκευή ενός OLED διπλού στρώματος από τους Tang και VanSlyke. Μετέπειτα ο Adachi και οι συνεργάτες του γεννίκευσαν την μέθοδο και κατασκεύασαν αποδοτικά πολυστρωματικά OLED.

1.2 Πολυστρωματικές δομές

Ένα πολυστρωματικό OLED 2 στρωμάτων αποτελείται από :

- Μια άνοδο απο οξείδιο ινδίου και κασσιτέρου (indium-tin-oxide, ITO)
- Ένα στρώμα μεταφοράς οπών (hole transport layer, HTL)

- Ένα στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transport layer, ETL)



Σχήμα 1,2: Σχηματική αναπαράσταση 2-στρωματικού OLED,

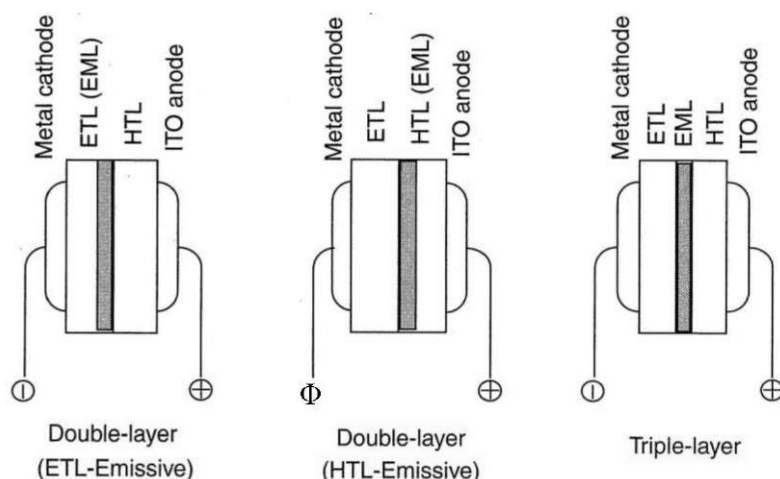
- Μια μεταλλική κάθοδο (κάποιο κράμα όπως Mg:Ag)

Το HTL βοηθάει την έγχυση οπών από το ITO και τη μεταφορά τους στο σημείο επαφής των HTL/ETL διότι κάπου σε εκείνη την περιοχή συμβαίνει η επανασύνδεση των φορέων που έχει ως αποτέλεσμα την EL, Αντίστοιχα το ETL κάνει την ίδια δουλειά για τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την κάθοδο. Όταν η επανασύνδεση γίνεται από την μεριά του ETL τότε αυτό λέγεται και εκπέμπον στρώμα (emissive layer, EML) ενώ όταν γίνεται από την μεριά του HTL τότε αυτο λέγεται και EML. Με βάση τα παραπάνω τα 2-στρωματικά OLED μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο αυτονόητες κατηγορίες,

1. ITO/HTL/ETL(EML)/METAL
2. ITO/HTL(EML)/ETL/METAL

Επίσης μπορεί να κατασκευαστεί μια 3-στρωματική δομή όπου έχουμε ένα ανεξάρτητο στρώμα EML ανάμεσα στα HTL/ETL το οποίο κατασκευάζεται από κάποιο λεγόμενο διπολικό υλικό,

δηλαδή κάποιο υλικό που μπορεί να μεταφέρει οπές και ηλεκτρόνια. Όλα αυτά μπορούν να φανούν παραστατικά στο σχ. 1.3.



Σχήμα 1.3: Οι δύο τύποι 2-στρωματικών OLED και το 3-στρωματικό σε σχηματική αναπαράσταση.

Ωστόσο εμφανίζονται διάφορα λειτουργικά προβλήματα τα οποία συνήθως λύνονται προσθέτοντας επιπλέον βοηθητικά στρώματα έναντι της ανεύρεσης πιο κατάλληλων υλικών. Για παράδειγμα παρόλο που για το HTL χρησιμοποιούνται υλικά με χαμηλό δυναμικό ιονισμού ώστε να γίνεται εύκολη μεταφορά οπών από το ITO στο HTL, οι οπές συνήθως βρίσκουν κάποια διαφορά δυναμικού που πρέπει να υπερπηδήσουν με αποτέλεσμα το OLED να χρειάζεται μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού για να λειτουργήσει σωστά, ενώ ένα άλλο πρόβλημα είναι οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται μεταξύ των ITO/HTL οι οποίες αλλοιώνουν τα στρώματα της συσκευής και κατά συνέπεια μειώνουν την απόδοση της και την αντοχή της στο χρόνο. Τα ίδια ισχύουν και για την κάθοδο και τα ηλεκτρόνια όπου έχουμε την επαφή ETL/metal. Το πάχος των βοηθητικών στρωμάτων ποικίλει ανάλογα με την ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζει το υλικό, για υλικά με υψηλή αντίσταση συνήθως είναι κάτω από 10nm ενώ όταν χρησιμοποιούνται εξωγενή ημιαγωγικά υλικά το πάχος μπορεί να φτάσει τα 1000nm.

1.3 Μοριακές δομές υλικών σε HTL, ETL & EML

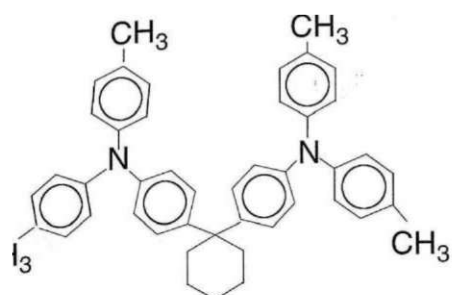
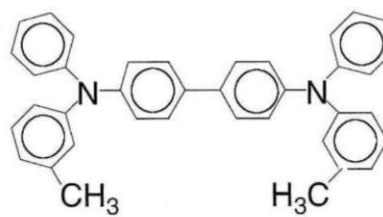
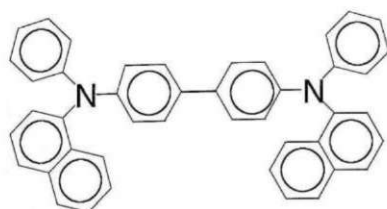
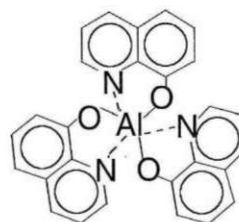
Ένα σωστό υλικό για την κατασκευή HTL πρέπει να ικανοποιεί όσο το δυνατόν καλύτερα μία ή περισσότερες από τις παρακάτω προϋποθέσεις :

- 1, Να είναι μορφολογικά σταθερό και να σχηματίζει ομοιόμορφα λεπτά φιλμ,
- 2, Να έχει μικρό δυναμικό ιονισμού όταν βρίσκεται σε στερεά κατάσταση,
- 3, Να επιτρέπει στις οπές να κινούνται εύκολα μέσα στο υλικό,
- 4, Να έχει μικρή ηλεκτρονική συγγένεια όταν βρίσκεται σε στερεά κατάσταση.

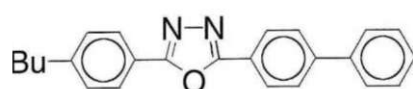
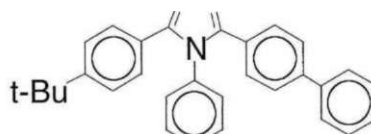
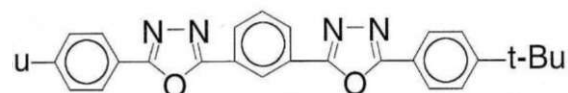
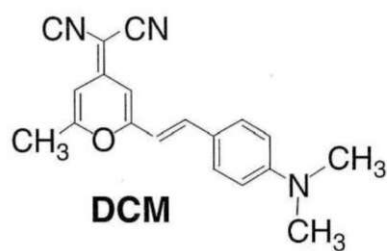
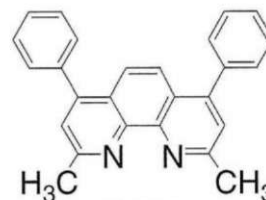
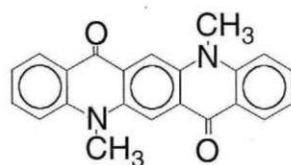
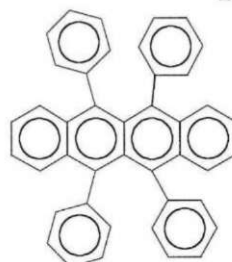
Ένα τέτοιο οργανικό υλικό που απαντάται συχνά σε κατασκευές OLED είναι η λεγόμενη TPD αρωματική διαμίνη η οποία έχει άριστες ιδιότητες έγχυσης και μεταφοράς οπών και εμποδίζει αποτελεσματικά τη μεταφορά ηλεκτρονίων στην επαφή HTL/ETL, Ωστόσο το TPD σχηματίζει σχετικά ασταθή λεπτά φιλμ επειδή έχει χαμηλή θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση, γύρω στους 63 βαθμούς κελσίου (Επίσης έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί και άλλα διαμινικά παράγωγα όπως το NPD και το spiro-TPD.) Όλα τα παραπάνω μόρια καθώς και άλλα ETL & EML μόρια φαίνονται στο σχ. 1.4

Κάποια από τα πιο ανθεκτικά γνωστά υλικά για την κατασκευή ETL είναι το χηλικό σύμπλοκο Alq_3 και διάφορες παρεμφερείς δομές. Το οξαδιαζολικό παράγωγο t-Bu-PBD χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν για την κατασκευή ETL σε OLED που εξέπεμπε μπλε φως και ήταν τύπου ITO/HTL(EML)/ETL/METAL, ωστόσο και αυτό το υλικό δεν σχηματίζει μορφολογικά σταθερά λεπτά φιλμ και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλών επιδόσεων συσκευές OLED οπότε έγιναν ορισμένες προσπάθειες για το σχεδιασμό και τη σύνθεση υλικών με βελτιωμένη μορφολογία που όμως να βασίζονται στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του t-Bu-PBD. Το OXD-7 που είναι ένα οξαδιαζολικό παράγωγο με τη διμερή μορφή του t-Bu-PBD είναι ένα κατάλληλο υλικό με παρόμοιες ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων και εκπομπής φωτός με το τελευταίο και σχηματίζει ομοιόμορφα υαλώδη φιλμ. Βέβαια τα OLED που βασίζονται σε οξαδιαζολικά παράγωγα χάνουν πολύ πιο γρήγορα τις επιδόσεις από εκείνα που χρησιμοποιούν το Alq_3 . Αλλα υλικά που έχουν μελετηθεί για την κατασκευή ETL είναι τα TAZ & BCP.

Τέλος ένα μεγάλο πλήθος υλικών (βαφές) με μεγάλη κβαντική απόδοση φωτοφωτοβολίας (photoluminescence, PL) έχουν χρησιμοποιηθεί σαν EML

**TAPC****TPD****NPD****Alq**

N-N

**t-Bu-PBD****TAZ****OXD-7****DCM****BCP****QA Rub**

αλλά μόνο λίγα είναι αρκετά ανθεκτικά για να αποτελέσουν επιλογή σε πρακτικές εφαρμογές, Υλικά όπως τα DCM, QA & Rub έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς αυξάνοντας ταυτόχρονα την κβαντική απόδοση της EL και τροποποιώντας κατά τον επιθυμητό τρόπο το φάσμα εκπομπής.

1.4 Κβαντική απόδοση EL

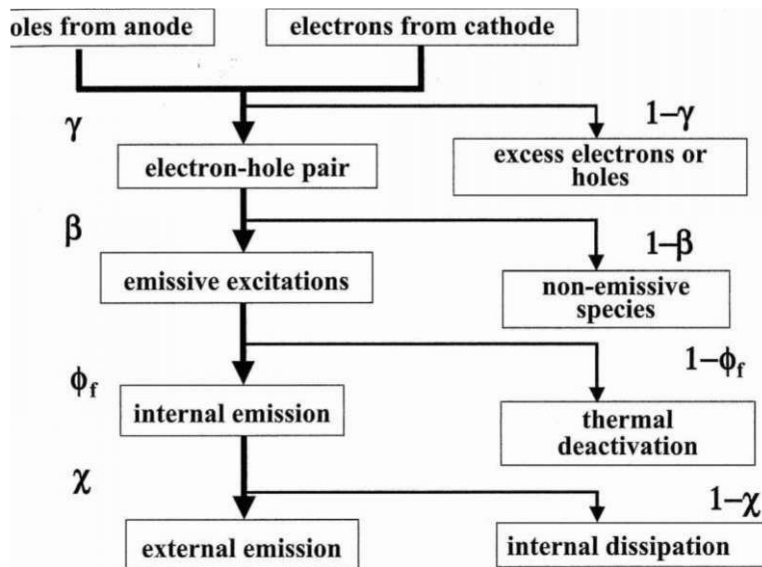
Πρώτα θα δούμε τις διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στα συνηθισμένα ανόργανα LED και στα OLED που χρησιμοποιούν οργανικά υλικά με μικρά μόρια όπως αυτά που εξετάσαμε μέχρι τώρα, και έπειτα θα δούμε τις διεργασίες που συμβαίνουν μέσα σε ένα OLED και θα ορίσουμε τους διάφορους συντελεστές κβαντικής απόδοσης που μας ενδιαφέρουν, πράγμα αρκετά εύκολο αν δεχτούμε και λάβουμε υπόψη τις διαφορές που παρουσιάζονται αμέσως παρακάτω.

Οι διαφορές είναι δύο και είναι σημαντικές παρότι τα OLED με μικρά μόρια συμπεριφέρονται παρόμοια με τα LED,

- 1, Τα φιλμ στερεάς κατάστασης μικρών μορίων που χρησιμοποιούνται στα OLED είναι ημιαγωγοί με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχουν φορτία μέσα στον ημιαγωγό χωρίς έγχυση από τα ηλεκτρόδια, Οπότε αυτό που μας ενδιαφέρει είναι το δυναμικό ισοζύγιο φορτίων όταν η συσκευή λειτουργεί. Τα φορτία που εμφανίζονται θεωρούνται ότι συμπεριφέρονται σαν φορτία χώρου οπότε και δεν αναμένεται το φιλμ να είναι ουδέτερο τοπικά
- 2, Κατά τη λειτουργία ενός OLED γίνεται επανασύνδεση των φορέων (οπές και ηλεκτρόνια) και λαμβάνουμε ουδέτερα μόρια σε κάποια διεγερμένη κατάσταση, κατά την αποδιέγερση τους αυτά εκπέμπουν φωτόνια. Αντίθετα στα LED η εκπομπή φωτονίων γίνεται κατά την επανασύνδεση των φορέων καθώς τα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από την ζώνη αγωγιμότητας του στερεού στη ζώνη σθένους. Δεν υπάρχει κανένα πειραματικό δεδομένο μέχρι σήμερα που να δείχνει ότι συμβαίνει κάποια τέτοια ακτινοβολούσα επανασύνδεση στα OLED,

Πριν προχωρήσουμε με τους ορισμούς των διαφόρων συντελεστών κβαντικής απόδοσης ας ρίξουμε μια ματιά στο σχ. 1.5 όπου παρουσιάζονται όλες οι διεργασίες που λαμβάνουν μέρος μέσα σε ένα OLED από τη στιγμή που εγχύονται οι φορείς μέσα στη συσκευή και έπειτα.

Μπορούμε να ορίσουμε δύο συντελεστές κβαντικής απόδοσης EL, τον εξωτερικό και τον εσωτερικό. Ο εξωτερικός η_{ext} ορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των φωτονίων που εκπέμπονται έξω από τη συσκευή προς τον αριθμό των φορτίων που εγχύονται σε αυτή. Αντίστοιχα ο εσωτερικός η_{int} ορίζεται ως ο



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών που συμβαίνουν μέσα σε ένα OLED και οι αντίστοιχοι συντελεστές απόδοσης.

λόγος του αριθμού των φωτονίων που παράγονται μέσα στη συσκευή προς τον αριθμό των φορτίων που εγχύονται σε αυτή. Σύμφωνα πάντα με το σχ. 1.5 ισχύει η αυτονόητη σχέση,

$$\eta_{\phi}(\text{ext}) = \chi \eta_{\phi} \quad (1.1)$$

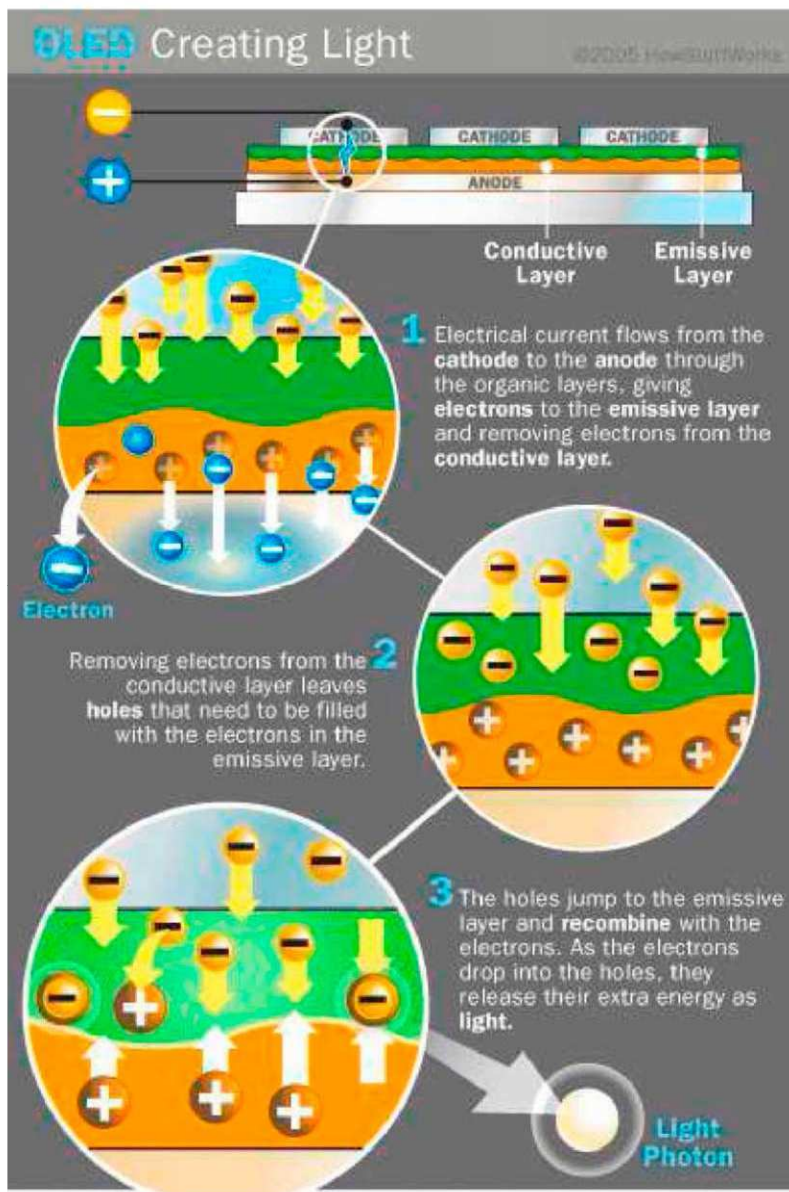
Επίσης μέσω του συντελεστή ισοζυγίου φορτίου γ , τον συντελεστή παραγόμενων εκπεμπόντων διεγέρσεων β και της κβαντικής απόδοσης φθορισμού Φ_f η κβαντική απόδοση EL μπορεί να ξαναγραφεί ως,

$$\eta_{\phi} = \gamma \beta \Phi_f \quad (1.2)$$

Ο συντελεστής γ ορίζεται με τη βοήθεια της εισερχόμενης πυκνότητας ρεύματος στη συσκευή, J'' , η οποία μετριέται πειραματικά και του ρεύματος επανασύνδεσης, J_r , για το οποίο θα μιλήσουμε αμέσως παρακάτω.

$$\gamma = \frac{J_r}{J}$$

Έστω τώρα J_h, J_e τα εισερχόμενα ρεύματα οπών και ηλεκτρονίων από την άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα και J'_h, J'_e τα εξερχόμενα ρεύματα οπών και ηλεκτρονίων από την κάθοδο και την άνοδο αντίστοιχα, τότε ισχύουν οι εξής



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός OLED

σχέσεις,

$$(1.4) \quad J = J_h + J'_e = J'_h + J_e$$

$$(1.5) \quad Jr = Jh \sim J'h = Je \sim J'_e$$

Ο προσδιορισμός του Jr είναι κάτι δύσκολο και μπορεί να γίνει με έμμεσες παρατηρήσεις. Για παράδειγμα αν εντοπίζεται μια στενή περιοχή επανασύνδεσης φορέων μέσα στο EML τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι όλοι σχεδόν οι φορείς επανασυνδέονται με τους αντίθετους τους οπότε έχουμε $J \sim Jr$, δηλαδή $\gamma=1$. Σε αντίθετη περίπτωση που σχεδόν όλα τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια βγαίνουν από τη συσκευή ενώ σχεδόν όλες οι οπές επανασυνδέονται με ηλεκτρόνια ($J_h = 0$, $J'_e > 0$) τότε ισχύουν $J_e \gg J_h$ και $Jr \sim J_h \ll J_e \sim J$ οπότε και το γ είναι πολύ μικρότερο της μονάδας.

Κεφάλαιο 2

Άμορφα μοριακά υλικά και πολυμερή

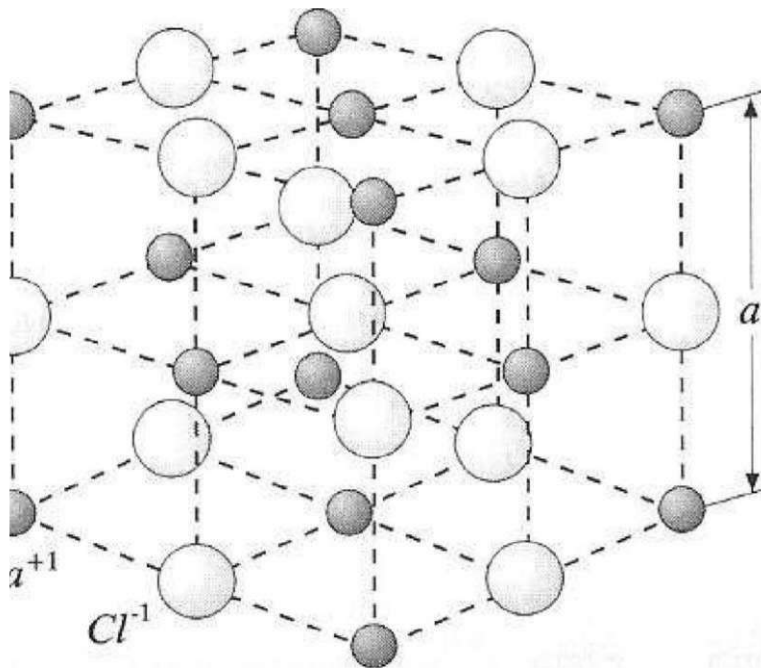
2.1 Εισαγωγή

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των συσκευών OLED έναντι των ανόργανων LED είναι η ευκολία στην κατασκευή τους και συνεπώς το χαμηλό κόστος. Αυτό οφείλεται στο ότι τα υλικά κατασκευής τους είναι άμορφα ή βρίσκονται σε άμορφη κατάσταση όταν είναι μέρος μια τέτοιας συσκευής. Αντίθετα στα ανόργανα LED τα υλικά πρέπει να είναι κρυσταλλικά και οι διαδικασίες κατασκευής κρυστάλλων χωρίς ατέλειες είναι γενικά επίπονες και δαπανηρές.

Η διαφορά ενός κρυσταλλικού υλικού από ένα άμορφο είναι όταν το πρώτο βρίσκεται στη στερεά του κατάσταση τα άτομα ή μόρια τους βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις ως προς τα γειτονικά τους και η μικροσκοπική δομή του υλικού παρουσιάζει μια περιοδικότητα σε μεγάλη έκταση. Αυτή η μεγάλης έκτασης περιοδική δομή ονομάζεται κρυσταλλικό πλέγμα και οι θέσεις των ατόμων ή μορίων του υλικού ονομάζονται πλεγματικά σημεία. Φυσικά οι κρύσταλλοι που σχηματίζει ένα τέτοιο υλικό συνήθως έχουν ψεγάδια που ονομάζονται πλεγματικές ατέλειες. Αυτές μπορούν να είναι διαφόρων ειδών ατέλειες. Μερικά είδη πλεγματικών ανωμαλιών είναι τα παρακάτω :

- Έλλειψη ατόμου ή μορίου από κάποιο πλεγματικό σημείο που έπρεπε να είναι κατειλημμένο,
- Ύπαρξη κάποιου ξένου ατόμου ή μορίου σε κάποιο πλεγματικό σημείο,
- Ύπαρξη ατόμων ή μορίων σε 'θέσεις που δεν είναι πλεγματικά σημεία.

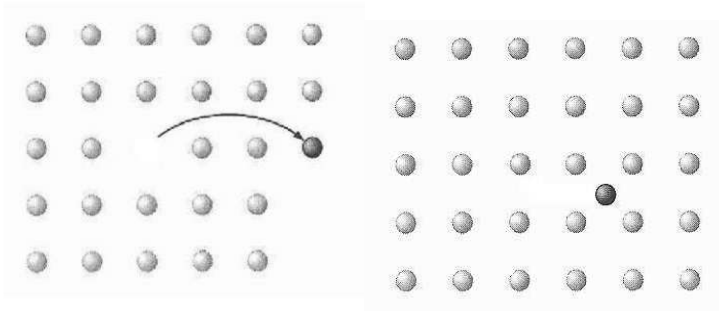
Οι παραπάνω καθώς και άλλες ατέλειες στον κρύσταλλο προκαλούν απόκλιση από τη σωστή λειτουργία μιας συσκευής που βασίζεται σε κρυσταλλικά υλικά



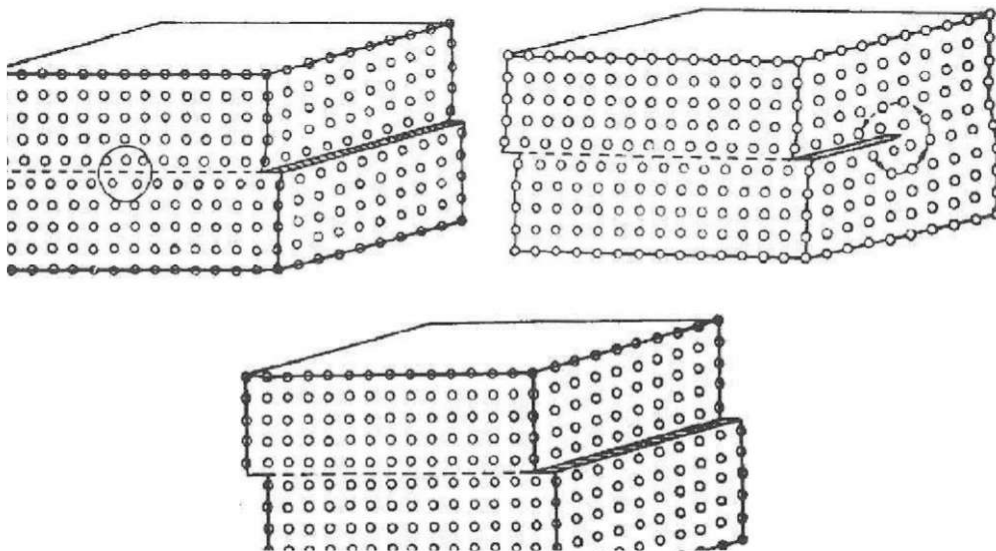
Σχήμα 2.1: Μικροδομή κρυσταλλικού υλικού. Στη συγκεκριμένη περίπτωση του χλωριούχου νατρίου (NaCl, αλάτι)

οπότε η αποφυγή αυτών των ατελειών είναι απαραίτητη και κάνει τη διαδικασία κατασκευής δύσκολη, σύνθετη και ακριβή. Αντίθετα στα άμορφα υλικά τα άτομα ή μόρια του υλικού έχουν τυχαίες θέσεις και προσανατολισμούς όταν το υλικό βρίσκεται στη στερεά του κατάσταση. Ωστόσο εδώ πρέπει να πούμε ότι μπορούμε να σχηματίσουμε άμορφες διατάξεις με υλικά που από τη φύση τους είναι κρυσταλλικά. Αυτό γίνεται με τον εξής τρόπο. Όταν ένα υλικό φτάσει την λεγόμενη θερμοκρασία υάλωσης τότε τα άτομα ή μόρια του υλικού αποκτούν αρκετή κινητική ενέργεια λόγω θερμικών κρούσεων ώστε να μπορούν να αλλάξουν θέσεις μέσα στο υλικό. Στην περίπτωση ενός κρυσταλλικού υλικού αυτές οι κινήσεις προκαλούν καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος. Αν τώρα το υλικό ψυχθεί σιγά σιγά θα ξαναδημιουργήσει κρυσταλλικό πλέγμα καθώς τα άτομα ή μόρια θα προλαβαίνουν να πηγαίνουν σε θέσεις που είναι πλεγματικά σημεία έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια σταθερή δομή. Αν όμως το υλικό ψυχθεί απότομα τότε τα άτομα ή μόρια δεν προλαβαίνουν να καταλάβουν τις σωστές πλεγματικές θέσεις και κατά κάποιο τρόπο το υλικό παγώνει στην κατάσταση που βρίσκεται εκείνη τη στιγμή. Αν η θερμοκρασία που είχε φτάσει το υλικό ήταν αρκετά πάνω από τη θερμοκρασία υάλωσης τότε το υλικό θα παγώσει τη μορφή του σε

.1. Εισαγωγή



Σχήμα 2,2: Σημειακές πλεγματικές ατέλειες.



Σχήμα 2,3: Γραμμικές πλεγματικές ατέλειες.

μια πλήρως άμορφη κατάσταση.

Από τα τέλη της δεκαετίας του 1980 άρχισαν μελέτες με σκοπό την κατασκευή άμορφων υάλων από υλικά με μικρό μοριακό βάρος τα οποία συνήθως δημιουργούνε πολύ καλούς κρυστάλλους. Τελικά έγινε κατανοητό ότι εκτός από τα πολυμερή και τα μικρού μοριακού βάρους υλικά μπορούν να δημιουργήσουν άμορφους υάλους αν έχουν κατάλληλη μοριακή δομή.

Τα άμορφα υλικά χαρακτηρίζονται από καλά ορισμένα φαινόμενα μετάβασης από και προς την υαλώδη κατάσταση και επίσης δημιουργούν ομοιόμορφα λεπτά φιλμ χωρίς καμία κατεργασία. Πολλές προτάσεις έχουν γίνει για το μοριακό σχεδιασμό άμορφων υλικών με βάση διάφορες μελέτες πάνω στη συσχέτιση της μοριακής δομής και τη διαμόρφωση υάλων, τις θερμοκρασίες υάλωσης και τη σταθερότητα της υαλώδους κατάστασης. Τελικά υπεύθυνες για τη δημιουργία άμορφων υαλώδων καταστάσεων είναι οι μη επίπεδες μοριακές δομές και η ύπαρξη διαμορφομερών.

Ένα σημαντικό κριτήριο για την τεχνολογική εφαρμογή ενός άμορφου μοριακού υλικού είναι η θερμική σταθερότητα. Η θερμοκρασία υάλωσης (T_g) είναι ένα μέτρο της θερμικής σταθερότητας ενός τέτοιου υλικού. Μία από τις μεθόδους για την αύξηση της T_g είναι η ενσωμάτωση στα άμορφα υλικά στέρεων μοριακών δομών όπως η φαινοθειαζίνη, η καρβαζόλη, το διφαινύλιο και κάποιες φθοριούχες ομάδες έτσι ώστε να δημιουργούνται μη επίπεδες μοριακές δομές,

2.2 Άμορφα μοριακά υλικά για τη μεταφορά οπών

Όπως έχουμε ξαναπεί το HTL πρέπει να μπορεί να συντελέσει τις εξής λειτουργίες: έγχυση οπών από την άνοδο στο οργανικό στρώμα, να δέχεται οπές και να μεταφέρει τις εγχυόμενες οπές στο EML, Η άνοδος συνήθως είναι ένα υπόστρωμα υάλου επενδυμένο με ITO, Ακόμα το HTL πρέπει να εμποδίζει τη διαφυγή ηλεκτρονίων από το EML προς την άνοδο. Οπότε τα ενεργειακά επίπεδα στο εσωτερικό αυτών των υλικών που συζητούμε πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μπορεί να γίνει έγχυση οπών, να έχουν ιδιότητες δότη ηλεκτρονίων και να δημιουργούν σταθερές κατιοντικές ρίζες. Τέλος η κινητικότητα των οπών πρέπει να είναι υψηλή και τα υλικά πρέπει να μπορούν να δημιουργήσουν μορφολογικά και θερμικά σταθερά λεπτά φιλμ.

Το TPD έχει χρησιμοποιηθεί ευραιοώς για την κατασκευή HTL σε OLED- s ωστόσο του λείπει η μορφολογική και θερμική σταθερότητα. Δημιουργεί άμορφους υάλους με $T_g=63^\circ\text{C}$ αλλά έχει την τάση να κρυσταλλώνεται. Αλλα άμορφα μοριακά υλικά με κατάλληλες ιδιότητες για τη μεταφορά οπών είναι τα

p-DPATDAB, TDAPB (και παράγωγα υποκατάστασης μεθυλίου αυτού) και το TCTA τα οποία είναι πολύ πιο σταθερά θερμικά από το TPD, Επίσης έχουν κατασκευαστεί θερμικά σταθερά OLEDs με EML αποτελούμενο από κάποιο από τα παραπάνω υλικά σε συνδιασμό με Alq_3 .

Πρόσφατα έχουν γίνει αναφορές για άμορφα μοριακά υλικά με σχετικά υψηλό T_g όπως TPTE, spiro-TAD και φθορικά παράγωγα του TDAPB όπως TFAPB, MTFAPB και TBFAPB. Τέλος υπάρχουν κάποια παράγωγα του TPD με υψηλό T_g όπως α-NPD PPD,

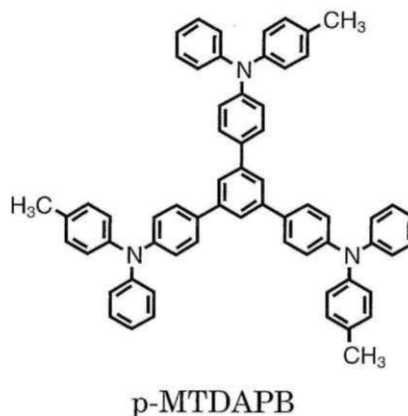
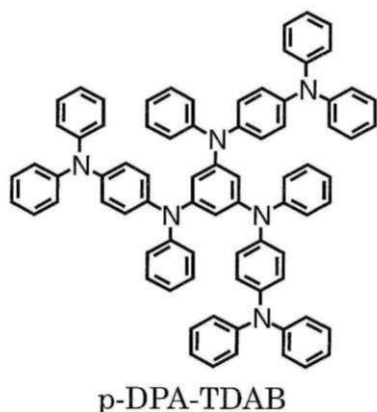
CBP, SBB, o-BPD, m-BPD, p-BPD, PFFA και FFD. Οι συντακτικοί τύποι των υλικών αυτής και της προηγούμενης παραγράφου φαίνονται στα σχ, 2,4, 2,5, 2,5, 2,6,

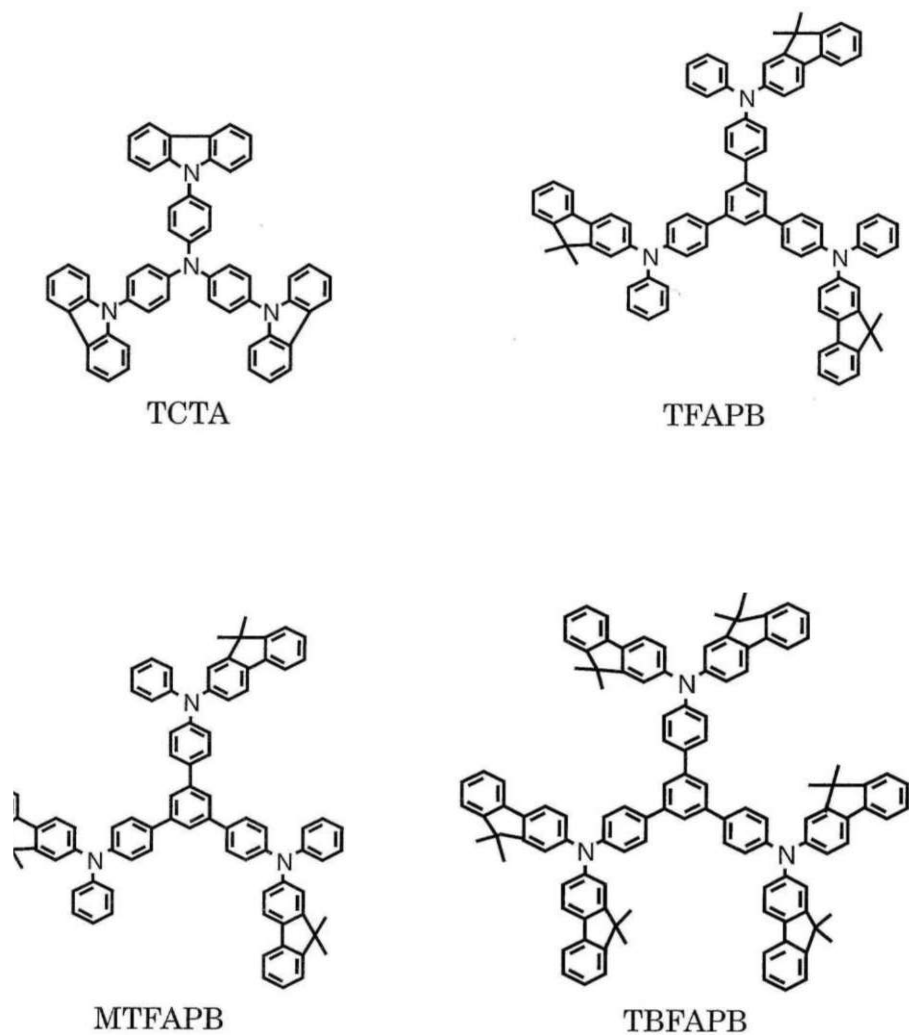
Για άλλη μια φορά ένας τρόπος βελτίωσης της απόδοσης ενός OLED κατασκευασμένο από άμορφα μοριακά υλικά είναι η χρήση πολλών στρωμάτων. Για την ακρίβεια κατασκευάζεται ένα διστρωματικό HTL όπου το ένα στρώμα διευκολύνει την έγχυση φορέων από την άνοδο. Αυτά τα υλικά πρέπει να έχουν πολύ χαμηλό δυναμικό ιονισμού στη στερεά τους κατάσταση. Ενώσεις με αυτές τις ιδιότητες είναι η οικογένεια των TDATA (m-MTDATA, 1-TNATA, 2-TNATA) και άλλες και η TFATA, οι οποίες δημιουργούν σταθερούς άμορφους υάλους με πολύ καλά ορισμένες Tg, καλής ποιότητας άμορφα φιλμ που δεν κρυσταλλώνονται σε συνθήκες περιβάλλοντος και έχουν δυναμικό ιονισμού στερεάς κατάστασης $\sim 5,0-5,1 \text{ eV}$. Δημιουργούν λεία, ομοιόμορφα άμορφα φιλμ που είναι διάφανα στο ορατό φάσμα.

Ένα πολυστρωματικό OLED με EML από Alq_3 και διστρωματικό HTL με το στρώμα κοντά στην άνοδο από ένα υλικό της οικογένειας TDATA και το δεύτερο στρώμα από ένα υλικό από τις οικογένειες TPD, TDAPB, έχει υψηλότερη απόδοση φωτοβολίας και πολύ αυξημένη λειτουργική σταθερότητα σε σχέση με ένα OLED αποτελούμενο από ένα Alq_3 EML και μονοστρωματικό HTL. Τέλος σημειώνεται ότι το m-MTDATA έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σαν στρώμα έγχυσης οπών.

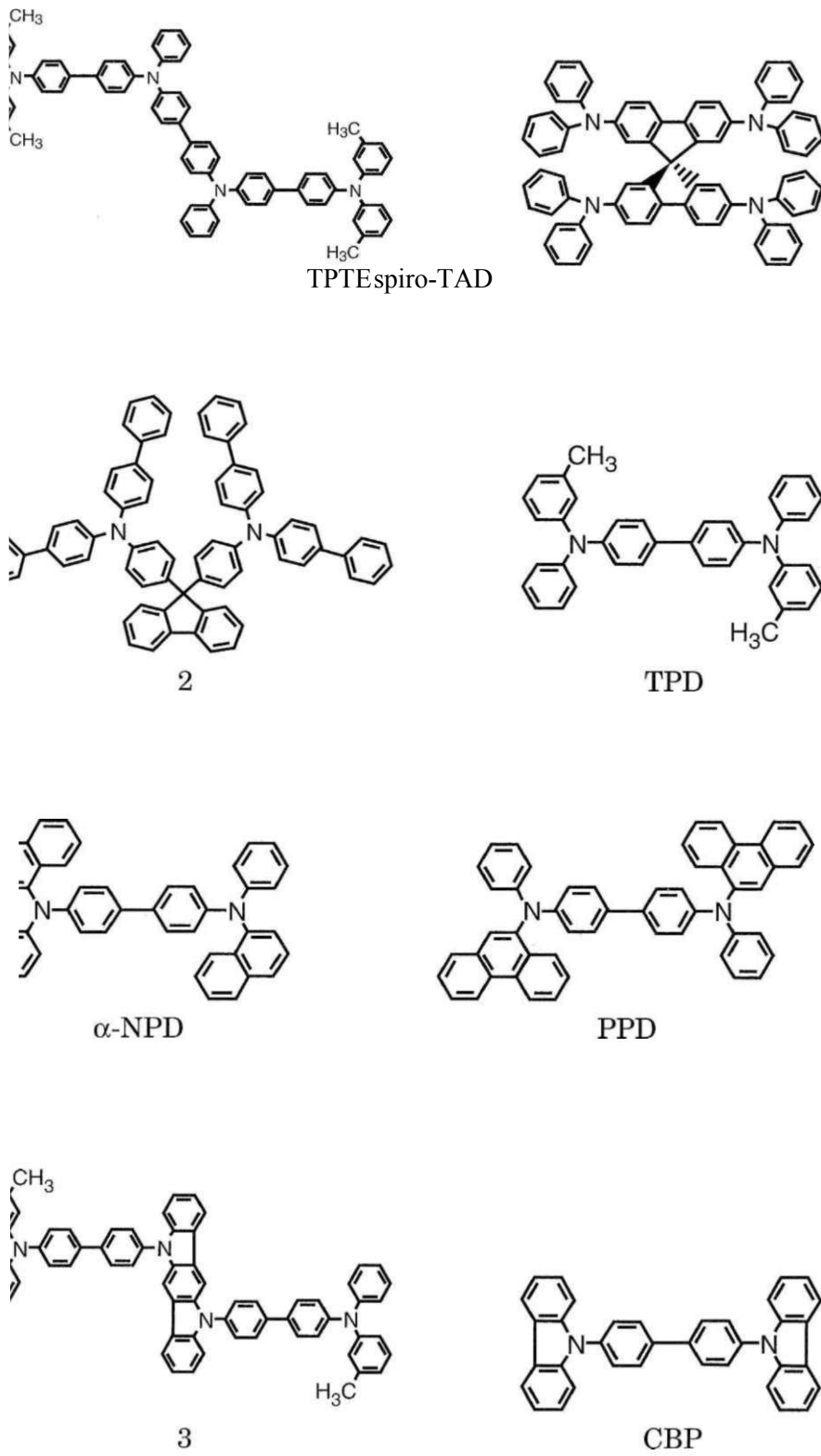
2.3 Άμορφα μοριακά υλικά για τη μεταφορά ηλεκτρονίων

Υπάρχουν πολύ λιγότερα γνωστά άμορφα μοριακά υλικά για τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Όπως και στη περίπτωση των οπών αυτά τα υλικά πρέπει να: εγχύουν ηλεκτρόνια από την κάθοδο στο οργανικό στρώμα, έχουν ιδιότητες δέκτη ηλεκτρονίων, να μεταφέρουν τα εγχυόμενα ηλεκτρόνια στο EML και να εμποδίζουν τη διαφυγή των οπών προς την κάθοδο. Οπότε πρέπει τα ενεργειακά επίπεδα του υλικού να είναι κατάλληλα ώστε να είναι εφικτή η έγχυση από την κάθοδο και να επιτρέπουν τον άμεσο σχηματισμό σταθερών ανιοντικών ριζών.

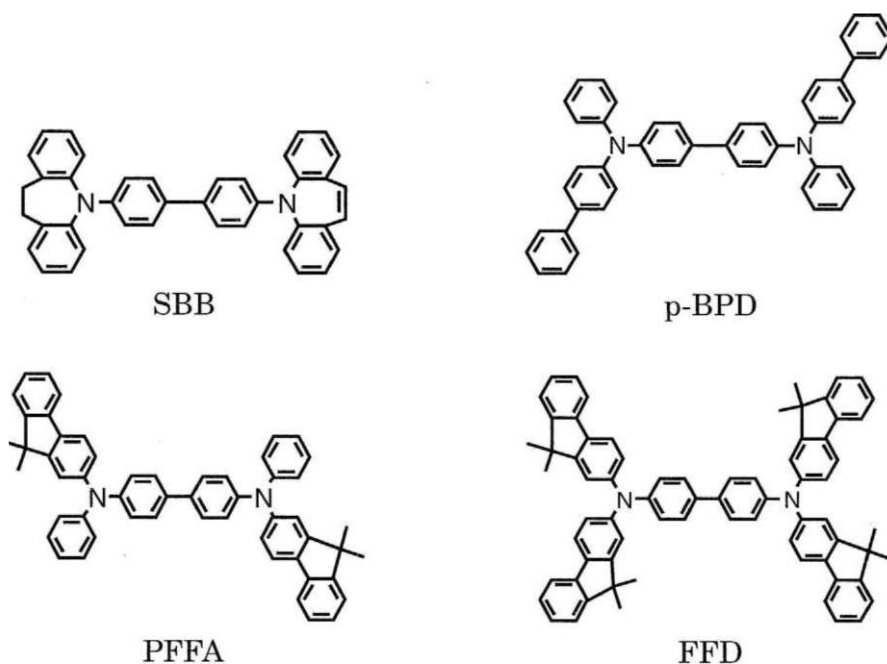




Σχήμα 2.4: Αμορφα μοριακά υλικά για μεταφορά οπών.



Σχήμα 2.5: Άμορφα μοριακά υλικά για μεταφορά οπών.



Σχήμα 2.6: Άμορφα μοριακά υλικά για μεταφορά οπών.

Τέλος η κινητικότητα των ηλεκτρονίων μέσα στο υλικό πρέπει να είναι μεγάλη και πρέπει να μπορούν να σχηματίζουν ομογενή λεπτά φιλμ με μορφολογική και θερμική σταθερότητα.

Το Alq_3 έχει χρησιμοποιηθεί πολύ τόσο στην κατασκευή EML το οποίο φωτοβολεί στο πράσινο όσο και σαν στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων στο EML. Τα λεπτά φιλμ του Alq_3 που δημιουργούνται με εναπόθεση είναι άμορφης φύσεως. Αναφορές στα σύμπλοκα του βυριλλίου και του ψευδάργυρου λένε ότι αυτά έχουν την δυνατότητα να μεταφέρουν ηλεκτρόνια αλλά δεν έχει γίνει κάποια αναφορά στη μορφολογία τους. Κάποια άλλα υλικά που έχουν κατασκευαστεί είναι τα οξαδιαζολικά παράγωγα όπως τα t-Bu-PBD και OXD-7, το TAZ και το PYSY αν και δεν έχει γίνει καμία αναφορά στις ιδιότητες σχηματισμού υάλων τους. Ολιγοθειοίνες που περιέχουν βόριο όπως τα BMB-IT, BMB-2T και BMB-3T που σχηματίζουν άμεσα άμορφους υάλους λειτουργούν ως υλικά μεταφοράς ηλεκτρονίων επίσης. Τα BMB-nT ($n=0,1,2,3$) έχουν πιο ισχυρές ιδιότητες ηλεκτρονικού δέκτη από το Alq_3 . Τέλος το TMB-TB μπορεί επίσης να μεταφέρει ηλεκτρόνια αλλά έχει μεγαλύτερη ικανότητα να εμποδίζει οπές από το Alq_3 .

Πολυστρωματικά OLEDs με BMB-2T ή BMB-3T για μεταφορά ηλεκτρονίων, Alq_3 σαν εκπέμπον υλικό που μπορεί να μεταφέρει ηλεκτρόνια και m-MTDATA, α -NPD για μεταφορά οπών¹, εκπέμπουν έντονο πράσινο φως (Alq_3) με 10 έως 20% υψηλότερη φωτεινότητα και κβαντική απόδοση και 1,6 έως 1,8 φορές υψηλότερη μέγιστη φωτοβολία από τα OLEDs χωρίς το στρώμα BMB-nT². Από αυτά μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα BMB-nT($n=2,3$) λειτουργούν άψογα σαν υλικά μεταφοράς

ηλεκτρονίων και ταυτόχρονα κάνουν έγχυση ηλεκτρονίων από το Mg ηλεκτρόδιο στο εσωτερικό του OLED,

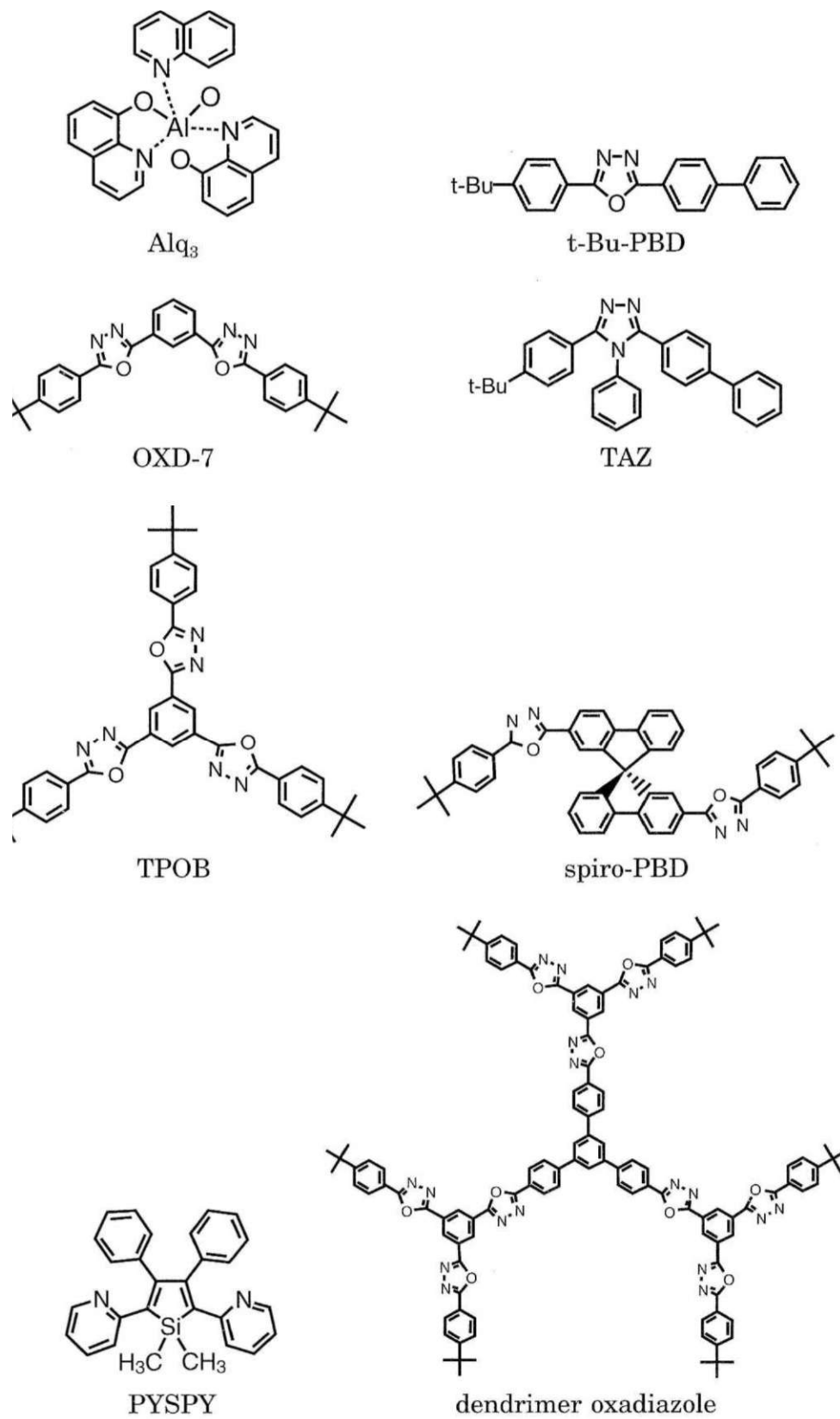
Τέλος το TMB-TB είναι ένα υλικό που μεταφέρει ηλεκτρόνια και ταυτόχρονα μπλοκάρει ικανοποιητικά τις οπές. Αυτό διαπιστώνεται με τη σύγκριση δύο διαφορετικών κατασκευών OLED. Το πρώτο³ εκπέμπει έντονο μπλε φως από το p-TTA, Το δεύτερο⁴ εκπέμπει το χαρακτηριστικό πράσινο φως του Alq₃ και σε υψηλότερες τάσεις λειτουργίας εκπέμπεται και λίγο μπλε φως από το p-TTA, Αυτό δείχνει ξεκάθαρα ότι το Alq₃ δεν έχει μεγάλη ικανότητα να εμποδίζει τις οπές οι οποίες εισέρχονται σε αυτό και λαμβάνουμε πράσινο φως. Ένα άλλο υλικό που έχει παρόμοια ικανότητα με το TMB-TB να μεταφέρει ηλεκτρόνια και να εμποδίζει οπές είναι το TPOB και με το οποίο επιτυγχάνεται η λήψη μπλε φωτός από το BMA-1T.

¹ITO/m-TDATA (300Å)/α-NPD (200Å)/Alq₃ (300Å)/BMB-nT(n=2,3) 00Å)/MgAg

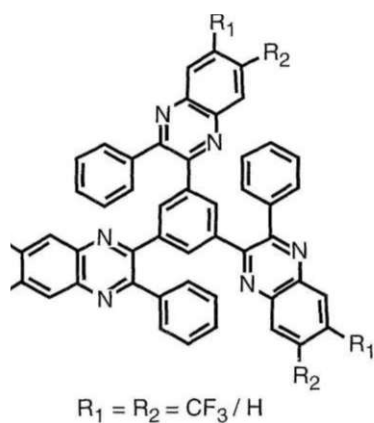
²ITO/m-TDATA (300Å)/α-NPD (200Å)/Alq₃ (500Å)/MgAg

³ITO/m-MTDATA (300Å)/p-TTA (400Å)/TMB-TB (300Å)/MgAg

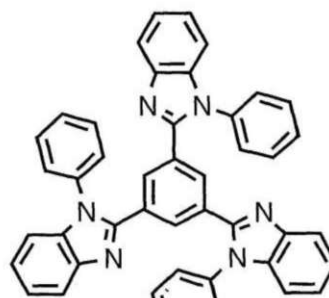
⁴ITO/m-MTDATA (300Å)/p-TTA (400Å)/Alq₃ (300Å)/MgAg



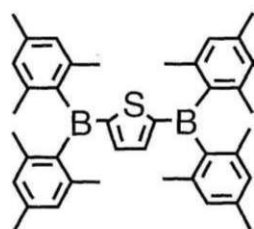
Σχήμα 2.7: Υλικά για τη μεταφορά ηλεκτρονίων



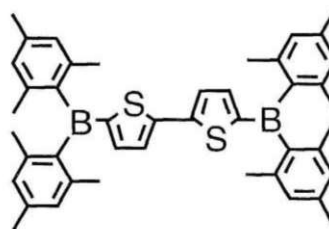
TPQ



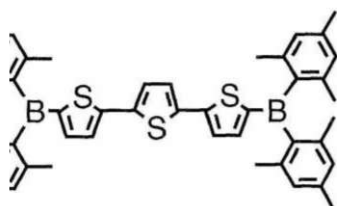
TPBI



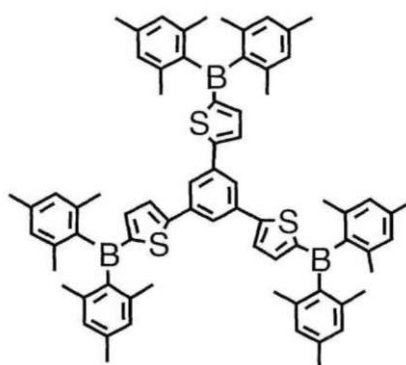
BMB-1T



BMB-2T



BMB-3T

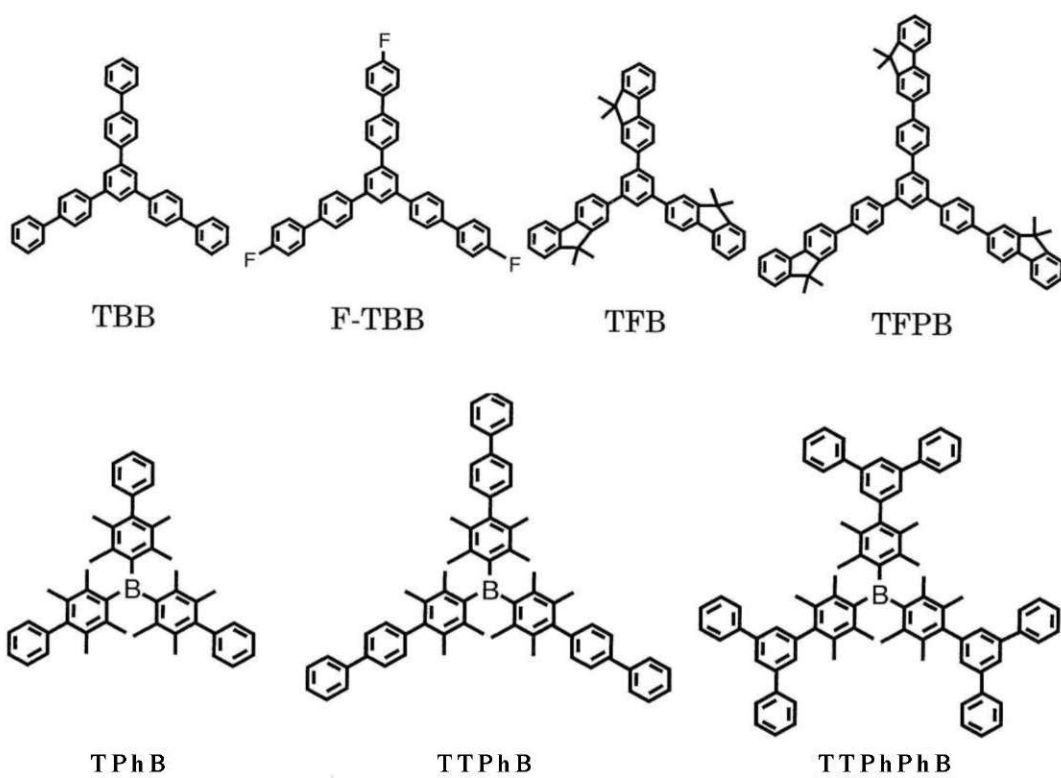


TMB-TB

Σχήμα 2.8: Υλικά για τη μεταφορά ηλεκτρονίων

2.4 Άμορφα υλικά για τον εμποδισμό μεταφοράς οπών

Στη γενική περίπτωση ένα υλικό που μπορεί να μεταφέρει οπές ή ηλεκτρόνια εμποδίζει και τη μεταφορά ηλεκτρονίων ή οπών αντίστοιχα. Το πρόβλημα είναι ότι συνήθως το τελευταίο δεν συμβαίνει σε ικανοποιητικό βαθμό από τα υλικά αυτά. Το πιο γνωστό παράδειγμα είναι το Alq_3 το οποίο ενώ μεταφέρει τα ηλεκτρόνια ικανοποιητικά δεν εμποδίζει αποτελεσματικά τις οπές να βρουν το δρόμο τους προς την κάθοδο οπότε και να διαφύγουν τελικά από το EML. Το πρόβλημα γίνεται καίριο όταν το HTL πρέπει να χρησιμοποιηθεί και ως EML. Αυτό συμβαίνει επειδή προκειμένου να κατασκευάσουμε ένα τέτοιο OLED πρέπει να τοποθετηθεί ένα ETL ανάμεσα στο HTL και την κάθοδο για να μπορούν τα ηλεκτρόνια να μεταφέρονται στο EML αφού το ενεργειακό χάσμα μεταξύ HTL και καθόδου είναι μεγάλο. Τότε οι οπές συνήθως διαφεύγουν από την περιοχή επανασύνδεσης προς την κάθοδο μέσω του ETL. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται παρεμβάλλοντας ένα στρώμα από ένα υλικό που εμποδίζει τις οπές, μεταξύ των HTL και ETL. Αυτό το στρώμα δεν αφήνει τις οπές να διαφύγουν προς την κάθοδο ενώ ταυτόχρονα το ETL πραγματοποιεί την έγχυση ηλεκτρονίων από την κάθοδο στο εσωτερικό του OLED. Τα υλικά για την κατασκευή του HBL (Hole-Blocking Layer) πρέπει να έχουν μορφολογική και θερμική σταθερότητα και να δημιουργούν σταθερές ανιοντικές ρίζες. Πρόσφατα αναπτύχθηκαν δύο οικογένειες τέτοιων υλικών. Η μία αποτελείται από τριαρυλοβενζόλες όπως τα TBB, F-TBB, TFB, TFPB. Η άλλη είναι ενώσεις που περιέχουν βόριο όπως TPhB, TTPhB, TTPhPiB. Αυτές οι ενώσεις σχηματίζουν άμεσα άμορφους υάλους με πολύ καλά ορισμένες T_g και είναι ασθενέστροι δέκτες ηλεκτρονίων από τα συνηθισμένα υλικά μεταφοράς ηλεκτρονίων. Με τη βοήθεια αυτών των υλικών και τη χρήση των p -TTA, α -NPD και TPD ως εκπέμποντα υλικά έχουν κατασκευαστεί OLEDs υψηλών επιδόσεων που εκπέμπουν μπλε και μπλε-ιώδες φως.



Σχήμα 2.9: Υλικά για τον εμποδισμό των οπών.

2.5 Μεταφορά φορτίου στα άμορφα μοριακά υλικά

Η μεταφορά φορτίου σε άτακτα⁵ οργανικά συστήματα έχει μελετηθεί εκτενώς στην περίπτωση των πολυμερών και σε πολυμερή με διασκορπισμένες προσμίξεις μοριακών υλικών χαμηλού μοριακού βάρους. Το πολυμερές μέσα στο οποίο υπάρχουν οι προσμίξεις ονομάζεται συνδετικό πολυμερές (polymer binder). Για την μεταφορά φορτίου μέσα στα προαναφερθέντα υλικά ισχύουν τα παρακάτω,

- 1, Η ολισθητική κινητικότητα (DM, Drift Mobility) των φορέων είναι πολύ μικρή και της τάξης από 10^{-8} έως $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- 2, Είναι εξαρτώμενη από το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται στο υλικό,
- 3, Είναι μια θερμικά ενεργοποιούμενη διαδικασία.

Γενικά είναι αποδεκτό ότι η μεταφορά φορτίου σε τέτοια υλικά γίνεται με μια διαδικασία αλμάτων. Ωστόσο πολύ λίγα μοντέλα έχουν προταθεί για να εξηγηθεί η εξάρτηση της DM από τη θερμοκρασία και το ηλεκτρικό πεδίο σε άτακτα συστήματα όπως το μοντέλο Foole-Frenkel, το μοντέλο small-polaron και ο φορμαλισμός αταξίας (disorder formalism). Σε πολυμερικά συστήματα με προσμίξεις η μεταφορά φορτίου έχει μεγάλη εξάρτηση από το binder και το HDM (Hole Drift Mobility) κυμαίνεται σε ένα διάστημα δύο τάξεων μεγέθους ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιείται.

Για να κατανοηθούν οι ιδιότητες μεταφοράς φορτίου οργανικών ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους σε άτακτα συστήματα πρέπει να μελετηθούν οι ιδιότητες μεταφοράς φορτίου αυτών των υλικών στην άμορφη υαλώδη κατάσταση τους απουσία του binder. Οι DM των φορέων για μια μεγάλη ποικιλία μοριακών υλικών έχουν προσδιοριστεί και η εξάρτηση τους από το ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία έχει αναλυθεί με βάση τον φορμαλισμό αταξίας,

$$(\sigma, \Sigma, E) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3kT} \right)^2 \right] \exp \left\{ C \left[\left(\frac{\sigma}{kT} \right)^2 - \Sigma^2 \right] E^{1/2} \right\}$$

όπου τα σ , Σ είναι παράμετροι που χαρακτηρίζουν την αταξία⁶, το μ_0 είναι η υποθετική κινητικότητα απουσία του σ , το C είναι μια σταθερά, το k είναι η σταθερά του Boltzmann, το E είναι το ηλεκτρικό πεδίο και T η θερμοκρασία.

5 Αυτά τα συστήματα είναι ουσιαστικά οργανικά υλικά, συνήθως άμορφα, τα οποία έχουν περιοχές ή ατέλειες όπου μπορούν να παγιδευτούν οι φορείς και να επανασυνδεθούν με αντίθετους φορείς χωρίς να έχουμε εκπομπή ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα είναι η μειωμένη απόδοση της συσκευής και ο μειωμένος χρόνος απόκρισης της.

6 το σ ενεργειακά και το Σ ως προς το χώρο

Από τις λίγες μελέτες που έχουν γίνει για το συσχετισμό της μοριακής δομής και των ιδιοτήτων μεταφοράς φορτίου έχει βρεθεί ότι τα ο-, ρ- ισομερή των υλικών TTA, BPD έχουν πάνω από δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες HDM σε σχέση με τα αντίστοιχα m-ισομερή. Η ανάλυση της εξάρτησης της HDM από το ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία μέσω του φορμαλισμού που παρουσιάσαμε προηγουμένως δείχνει ότι οι διαφορές στην HDM για τα διαφορετικά ισομερή οφείλονται στην διαφορά του σ που έχουν αυτά και ισχύει

$$\sigma_o\text{-TTA} < \sigma_p\text{-TTA} < \sigma_m\text{-TTA}, \sigma_o\text{-BPD} < \sigma_p\text{-BPD} < \sigma_m\text{-BPD}$$

Η τιμή του σ εξαρτάται από ενδομοριακές και διαμοριακές συνεισφορές ταυτόχρονα. Οι πρώτες έχουν να κάνουν με την αλλαγή της μοριακής γεωμετρίας όταν έχουμε περιστροφή γύρω από κάποιο δεσμό ενώ οι τελευταίες έχουν να κάνουν με διακυμάνσεις στις αλληλεπιδράσεις διπόλου και Van der Waals μεταξύ των μορίων. Συγκεκριμένα στη περίπτωση των ο-, ρ-, m-ισομερών η διαφορά στο σ οφείλονται σε στροφές γύρω από τους C-C, C-N δεσμούς. Αυτό που γίνεται είναι ότι όσο πιο πολλά διαμορφομερή υπάρχουν για ένα μόριο κάνοντας τέτοιες στροφές τόσο μεγαλύτερη γεωμετρική ποικιλότητα έχει το μόριο άρα και το υλικό παρουσιάζει μεγάλο σ . Οπότε αν θέλουμε να μειώσουμε το σ θα πρέπει είτε με κάποιο τρόπο να περιορίσουμε τις στροφές που μπορεί να κάνει το μόριο γύρω από τους δεσμούς του είτε να το κάνουμε όσο πιο συμμετρικό γίνεται οπότε και να έχει όσο το δυνατόν μικρότερο αριθμό διαμορφομερών,

Η μ στη γενική περίπτωση αυξάνει με την αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου ως μ ανάλογα του $\exp(SE^{1/2})$ όπου το S είναι κάποιος συντελεστής. Ωστόσο η αντίθετη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε μερικά πολυμερικά συστήματα με χαμηλής συγκέντρωσης προσμίξεις ο-TTA στην υαλώδη του κατάσταση. Για την ακρίβεια για θερμοκρασίες κάτω από τους 285K έχουμε τη γνωστή συμπεριφορά μ ανάλογη του $\exp(SE^{1/2})$ ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες το μ αρχίζει να μειώνεται με την αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου,

Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται πάλι μέσω του ίδιου φορμαλισμού της εξ. 2,1 όταν το Σ είναι πολύ μεγάλο οπότε προκαλείται μια διάχυση των φορέων αντίθετα απότι υπογορεύει το πεδίο διότι όπως είπαμε το Σ χαρακτηρίζει τη χωρική αταξία του υλικού. Το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς οι φορείς αποκτούν μεγαλύτερη ενέργεια. Πιο συγκεκριμένα από την εξ. 2,1 φαίνεται ότι η κλίση της καμπύλης $\mu_{\text{hole}}(E^{1/2})$ είναι ανάλογη του $C[(\sigma/kT)^2 - \Sigma^2]$ οπότε η κλίση αυτή εξαρτάται από τους δύο παράγοντες αταξίας σ , Σ και τελικά όταν το $(\sigma/kT)^2$ γίνει μικρότερο από το Σ^2 η κλίση γίνεται αρνητική και το μ_{hole} μειώνεται με την αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου.

Τέλος αναφέρουμε ότι οι EDM (Electron Drift Mobilities) σε υλικά που μεταφέρουν ηλεκτρόνια κυμαίνονται από 10^{-6} έως $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου,

2.6 Πολυμερή

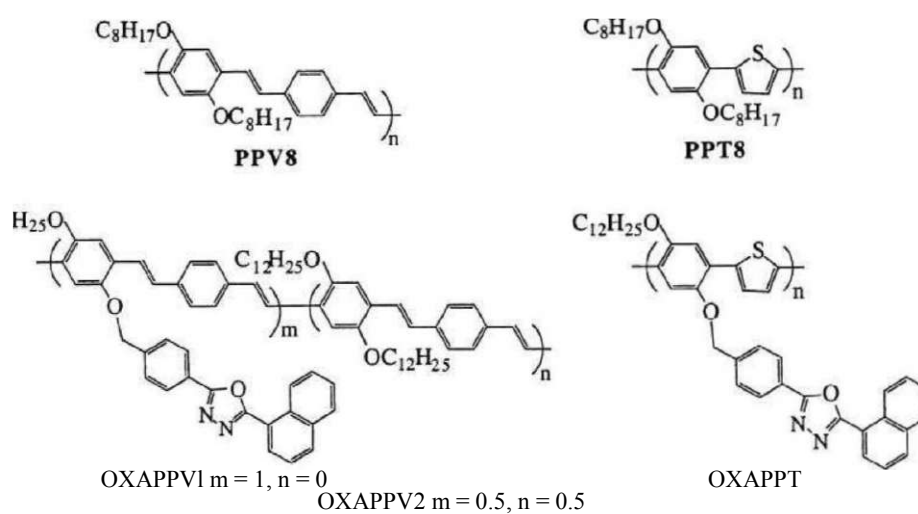
Τα PLED είναι OLED που βασίζονται σε πολυμερικά υλικά. Το πλεονέκτημα είναι ότι μπορούμε εύκολα με ελάχιστη επεξεργασία να κατασκευάσουμε λεπτά πολυμερικά φιλμ με μεγάλη επιφάνεια. Έχουν γίνει πολλές μελέτες πάνω στις EL και PL του PVK (πολυβινυλοκαρβαζόλη) είτε στη καθαρή του μορφή είτε με προσμίξεις. Ο φθορισμός του καθαρού PVK φαίνεται ότι προέρχεται από ζεύγη καρβαζολικών ομάδων σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους που δημιουργούν ένα εξιμερές (excimer) δηλαδή μια διεγερμένη κατάσταση του συνδυασμού των δύο ομάδων και δημιουργούνται από τη μετανάστευση εξιτονίων (exciton), δηλαδή διεγερμένων καταστάσεων ενός μορίου, κατά μήκος της κύριας πολυμερικής αλυσίδας και από αλυσίδα σε αλυσίδα. Όταν στο PVK προσμειγνύονται οργανικές βαφές μικρού μοριακού βάρους τότε αυτές φωτοβολούν έντονα. Συγκρίνοντας το φάσμα των PL και EL διατάξεων που βασίζονται στο PVK φαίνεται ότι και τα δύο φάσματα προέρχονται από παρόμοιες διεγερμένες καταστάσεις μόνο που στη πρώτη περίπτωση αυτές δημιουργούνται με απορρόφηση φωτονίων ενώ στην τελευταία με επανασύνδεση φορέων. Ωστόσο μικρές διαφορές στα δύο φάσματα παρουσιάζονται έτσι κι αλλιώς λόγω της παραγωγής διαφόρων διμοριακών διεγερμένων καταστάσεων κατά την επανασύνδεση των φορέων και την εφαρμογή εναλλασόμενου δυναμικού στη διάταξη.

Μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση στην κατασκευή των PLED είναι αυτή που παρουσιάστηκε από μια ερευνητική ομάδα το 1999. Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιεί υβριδικά πολυμερή, δηλαδή πολυμερή με μια συζυγική κύρια αλυσίδα που μπορεί να μεταφέρει σπές και να φωτοβολήσει ενώ οι πλευρικές είναι οξαδιαζολικές και μεταφέρουν ηλεκτρόνια. Γενικά μόρια και πολυμερή που περιλαμβάνουν οξαδιαζολικές ομάδες χρησιμοποιούνται σαν υλικά για τη μεταφορά ηλεκτρονίων και τον εμποδισμό των οπών. Οι πλευρικές αλυσίδες συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς στην κεντρική αλυσίδα η οποία είναι είτε PPV είτε PPT. Η ομάδα κατασκεύασε διάφορες εκδοχές OLED με τέτοια υλικά και στον πιν, 2.1 φαίνεται η απόδοση της κάθε συσκευής. Εδώ πρέπει να πούμε ότι χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι καθόδων, αλουμινίου (Al) και ασβεστίου (Ca) όπως φαίνεται και στον πίνακα.

Το μέγεθος των PLED ήταν 3-4mm² και το πάχος του πολυμερικού οργανικού υλικού ήταν 100-150nm ενώ η άνοδος ήταν ως συνήθως ITO πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Κατά την λειτουργία της διάταξης παρατηρήθηκε ότι το το ρεύμα ορθής πόλωση αυξανόταν πολύ απότομα με την αύξηση της τάσης όταν η τελευταία υπερέβαινε την τάση ενεργοποίησης του PLED, Οι διατάξεις που περιείχαν OXAPPV1 και OXAPPV2 εξέπεμπαν ένα χρώμα

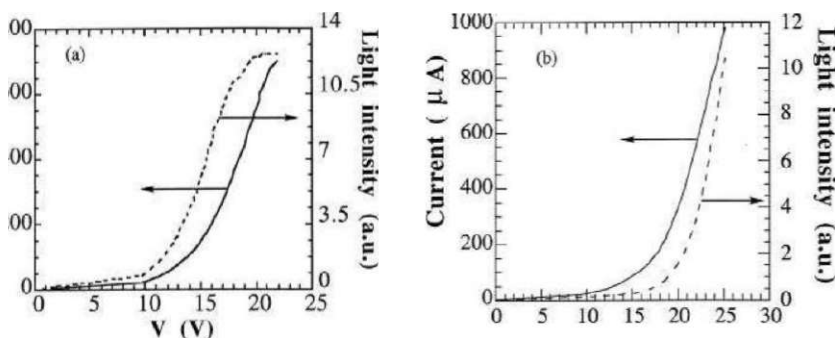
Πολυμερές	$\eta\%$ (Al)	$\eta\%$ (Ca)
PPT	0.0002	0.0005
OXAPPT	0.0019	0.0017
PPV	0.002	0.007
OXAPPV1	0.020	0.015
OXAPPV2	0.003	0.022
OXAPPV1/PBD	0.013	-
OXAPPT/PBD	0.0015	-

Πίνακας 2,1: Αποδόσεις $\eta\%$ OLED με υβριδικά πολυμερή.



Σχήμα 2.10: Μοριακή δομή για τα: PPV8, PPT, OXAPPV1, OXAPPV2, OXAPPT.

κιτρινωπό προς το πορτοκαλί με συνεχή τάση τροφοδοσίας ενώ ένα κοκκινωπό προς το πορτοκαλί χρώμα παρατηρήθηκε στις διατάξεις με OXAPPT.



Σχήμα 2.11: Γραφήματα της πυκνότητας ρεύματος και της έντασης του εκπεμπόμενου φωτός για OXAPPV1, PPV8

Στο σχ. 2,11 παρουσιάζονται τα γραφήματα της πυκνότητας ρεύματος και της έντασης του εκπεμπόμενου φωτός, σε αυθαίρετες μονάδες το τελευταίο, συναρτήσει της τάσης λειτουργίας για δύο διατάξεις, μία με το υβριδικό πολυμερές OXAPPV1 και μία συνηθισμένη με το πολυμερές PPV8. Η εξωτερική κβαντική απόδοση της διάταξης ITO/OXAPPV1/A1 είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη έναντι της διάταξης ITO/PPV8/A1, όπου το PPV8 είναι προετοιμασμένο με τις ίδιες μεθόδους όπως το OXAPPV1. Το ότι η τάση ενεργοποίησης είναι ίδια και για την πυκνότητα ρεύματος και για την εκπομπή φωτός δείχνει ότι με το OXAPPV1 έχουμε σωστό ισοζύγιο εγχωμένων φορέων από τα ηλεκτρόδια πράγμα που δε συμβαίνει με το PPV8 όπου η τάση ενεργοποίησης για την εκπομπή φωτός είναι 16V και για τη πυκνότητα ρεύματος 10V όπως παρουσιάζεται και στο αντίστοιχο σχήμα. Επίσης παρατηρώντας τον πίνακα βλέπουμε ότι οι κβαντικές αποδόσεις για την συσκευή με OXAPPV1 είναι παρόμοιες είτε στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε κάθοδο αλουμινίου είτε αργιλίου. Από την άλλη πλευρά με το OXAPPV1 δημιουργούνται συσκευές με χαμηλότερη απόδοση ή οποία όμως εξακολουθεί να βρίσκεται μία τάξη μεγέθους παραπάνω έναντι της χρήσης του πολυμερούς PPT, δηλαδή βλέπουμε ξεκάθαρα ότι χρήση οξαδιαζολικών πλευρικών αλυσίδων στα πολυμερή βελτιώνει σημαντικότερα την απόδοση των διατάξεων. Στην τελευταία φάση της μελέτης αυτών των διατάξεων χρησιμοποιήθηκε ένα στρώμα PBD, το οποίο μπορεί να μεταφέρει ηλεκτρόνια και να εμποδίζει τις οπές, πάχους 100Å μεταξύ του οργανικού στρώματος και της καθόδου από αλουμίνιο. Τελικά παρατηρήθηκε ότι οι κβαντικές αποδόσεις της EL ήταν παρόμοιες με αυτές χωρίς το στρώμα PBD το οποίο γεγονός υποδηλώνει ότι υπήρχαν αρκετές μοριακές ομάδες μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσα στο οργανικό στρώμα. Αν το ποσό των οξαδιαζολικών πλευρικών αλυσίδων στο OXAPPV2 μειωθεί στο μισό σε σχέση με το OXAPPV1 η τάση ενεργοποίησης αυξάνεται ελαφρά αλλά η κβαντική απόδοση μειώνεται δραματικά, το τελευταίο αποτέλεσμα μπορεί να δικαιολογηθεί με την αυξημένη δυσκολία στην έγχυση ηλεκτρονίων στο οργανικό στρώμα πράγμα που υποδεικνύεται από την υψηλή απόδοση που παρουσιάζει η συσκευή με κάθοδο ασβεστίου σε σχέση με εκείνη που χρησιμοποιεί κάθοδο αλουμινίου. Γενικά η μεταφορά ηλεκτρονίων στο OXAPPV2 είναι λιγότερο αποτελεσματική μιας και όπως φαίνεται πειραματικά υπάρχει ένα κατώφλι στη συγκέντρωση των οξαδιαζολικών ομάδων κάτω από το οποίο δε μπορεί να υπάρξει μεταφορά ηλεκτρονίων.

Κεφάλαιο 3

Συσκευές απεικόνισης με OLEDs

3.1 Εισαγωγή

Το πιο διαδεδομένο και παλιό μέσο απεικόνισης πληροφοριών και εικόνων είναι η καθοδική λυχνία με ιστορία μεγαλύτερη από 100 χρόνια. Ωστόσο τα μειονεκτήματα αυτής της κατασκευής είναι σαφή. Μεγάλο βάρος, μεγάλος όγκος και μεγάλη κατανάλωση ενέργειας αν και η ποιότητα απεικόνισης είναι κάτι που δύσκολα ανταγωνίζονται οι σύγχρονες συσκευές υψηλής τεχνολογίας όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην περίπτωση του φωτισμού με τις λάμπες πυρακτώσεως έναντι άλλων τεχνολογιών φωτισμού. Υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες απεικόνισης σήμερα όπως οι οθόνες LCD, οι οθόνες πλάσματος και οι ηλεκτροφωτοβολούσες οθόνες που βασίζονται σε LEDs. Οι νέες αυτές συσκευές είναι λεπτές, ελαφριές και έχουν μικρή κατανάλωση ενέργειας και είναι ιδανικές για απεικόνιση σε φορητές συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές αλλά και σε τηλεοράσεις και λοιπά.

Σοβαρές σκέψεις πάνω στη χρήση της EL σε συσκευές απεικόνισης άρχισαν μετά το 1987 όταν οι Tang και VanSlyke πέτυχαν EL υψηλής απόδοσης και φωτεινότητας με πολυστρωματικά OLED λεπτών φιλμ. Γενικά ένα OLED χαρακτηρίζεται από το υλικό του EML που μπορεί να αποτελείται είτε από οργανικά υλικά με μικρά μόρια είτε από πολυμερή. Αυτό μας δίνει τη δυνατότητα να κατασκευάζουμε πολύ μεγάλη ποικιλία από ηλεκτροφωτοβολούντα υλικά με διαφορετικές ιδιότητες και μηχανική και θερμική αντοχή οπότε τελικά σε κάθε κατασκευή μπορεί να επιλέγεται το υλικό που ταιριάζει απόλυτα στην περίπτωση σε αντίθεση με τις ανόργανες κατασκευές που η πληθώρα των υλικών είναι πολύ μικρή. Τέλος η επεξεργασία των οργανικών αυτών υλικών είναι πολύ πιο εύκολη και φτηνή απ'ότι των ανόργανων ημιαγωγικών υλικών.

Κάποια βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης των OLED σε συσκευές απεικόνισης είναι τα παρακάτω :

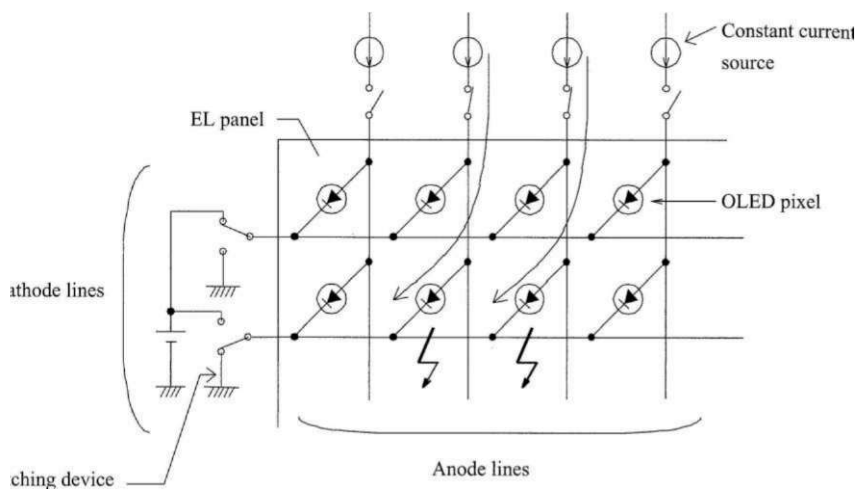
- 1, Πολύ λεπτές κατασκευές (λεπτότερες των 300nm)
- 2, Μικρό βάρος
- 3, Υψηλή απόδοση στο φωτισμό
- 4, Πολυ μικρός χρόνος αντίδρασης (απαραίτητο για απεικόνιση κινούμενων εικόνων)
- 5, Μεγάλη γωνία θέασης (πάνω από 170°) χωρίς απώλεια φωτεινότητας ή αλλοίωση εικόνας

- 6, Λόγω της EL δεν υπάρχει ανάγκη για κάποια πηγή φωτισμού πίσω από τη διάταξη απεικόνισης,
- 7, Ρύθμιση των χρωμάτων σε όλο το ορατό φάσμα στην περίπτωση των έγχρωμων συσκευών

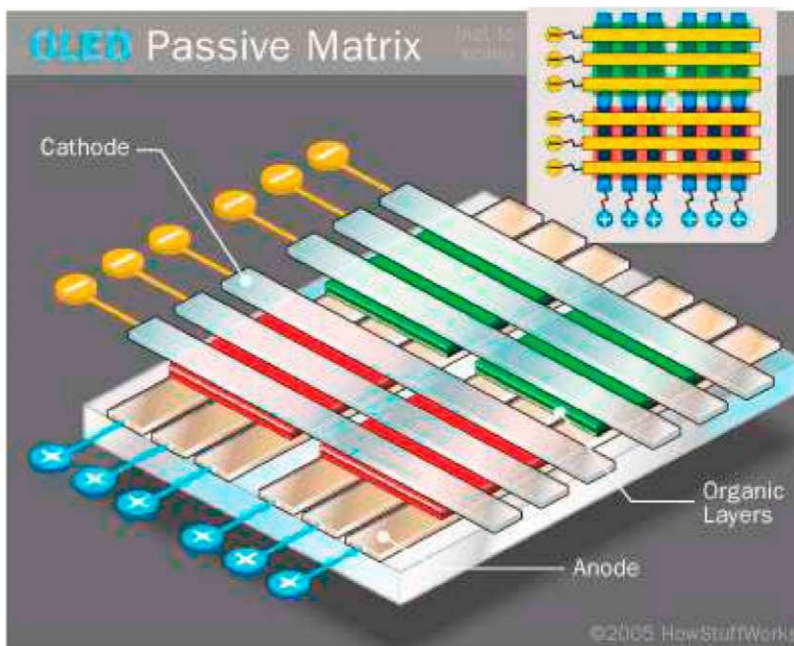
3.2 Μονοχρωματικές οθόνες

Αυτές οι συσκευές αποτελούνται από πολλά μικρά μονοχρωματικά OLED σε μια διάταξη πίνακα και πολύ κοντά το ένα στο άλλο έτσι ώστε να παίζουν το ρόλο των στοιχείων (pixel) μιας οθόνης. Η ακριβής ηλεκτρονική δομή αυτής της κατασκευής και η σύνδεση της με το ηλεκτρονικό κύκλωμα οδήγησης της φαίνεται στο σχ. 3,1 και ονομάζεται οθόνη παθητικού πίνακα (Passive Matrix display, PM) μιας και όπως φαίνεται στο σχήμα η λειτουργία των OLED βασίζεται στις τάσεις που εφαρμόζονται στις σειρές και στις στήλες του πίνακα και όχι σε ξεχωριστό έλεγχο για το κάθε στοιχείο. Αυτού του είδους οι συσκευές είναι φτηνές στην κατασκευή αλλά έχουν μικρή διάρκεια ζωής και υψηλή κατανάλωση.

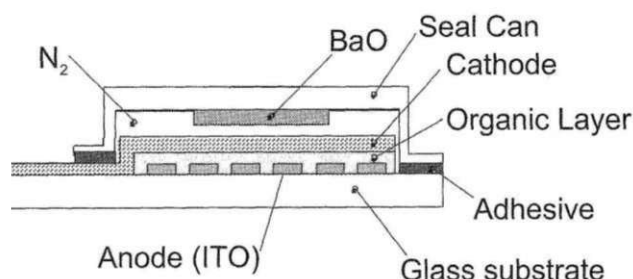
Στην πραγματικότητα το PM των OLED έχει ακροδέκτες στα άκρα του οι οποίοι πρέπει να συνδεθούν με το κύκλωμα οδήγησης της συσκευής που καθορίζει τι θα απεικονιστεί. Αυτό γίνεται μέσω ενός αγώγιμου φιλμ που συνδέει το PM με ένα εύκαμπτο τυπωμένο κύκλωμα και το τελευταίο συνδέεται σε κάποιο ολοκληρωμένο κύκλωμα που φροντίζουν για την τροφοδοσία του PM και αποτελούν το κύκλωμα οδήγησης που τελικά καθορίζει τι θα φανεί στην οθόνη. Για την ακρίβεια το ολοκληρωμένο κύκλωμα καθορίζει την παροχή ενός σταθερού ρεύματος στις ανοδικές γραμμές ενώ οι καθοδικές γραμμές συνδέονται με τη γείωση στιγμιαία και διαδοχικά κάθε κάποιο ορισμένο χρονικό διάστημα. Όταν μια ανοδική γραμμή είναι σε σύνδεση με το σταθερό ρεύμα και μία καθοδική γραμμή σε σύνδεση με τη γείωση, το OLED που βρίσκεται στην διασταύρωση των δύο γραμμών φωτοβολεί.



Σχήμα 3.1: Ηλεκτρονική διάταξη ενός Passive Matrix display.



Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση ενός PM μαζί με τα στοιχεία απεικόνισης



Σχήμα 3.3: Τομή ενός έτοιμου PM.

Προκειμένου να πετύχουμε μικρό μέγεθος και καλή ανάλυση της εικόνας το PM δεν κατασκευάζεται συνδέοντας ξεχωριστά OLED αλλά μικροσχεδιάζοντας τα OLED πάνω σε κάποιο γυάλινο υπόστρωμα με παρόμοιο τρόπο που κατασκευάζονται τα ολοκληρωμένα κυκλώματα, δηλαδή εναποθέτοντας αλληπάλληλα στρώματα υλικών και μορφοποιώντας τα με φωτοδιάβρωση ή χημική διάβρωση και σπανιότερα με μάσκες σκιάς (Shadow Masks).

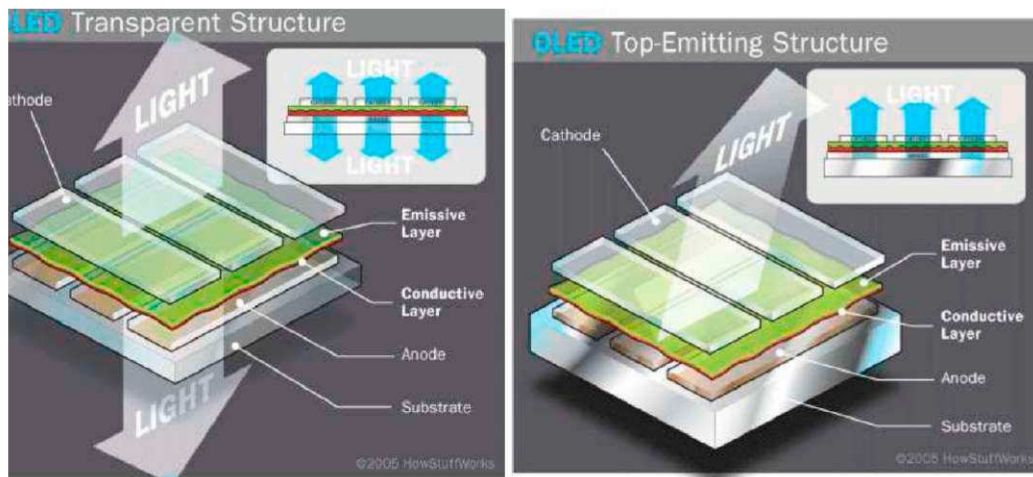
Επειδή τα OLED φθείρονται πολύ εύκολα από την επαφή τους με την υγρασία και το οξυγόνο το PM που είναι ήδη προστατευμένο από τη μια πλευρά με το γυάλινο υπόστρωμα, σφραγίζεται από την άλλη μεριά με ένα μεταλλικό κάλυμμα που στρεβώνεται πάνω στο PM μέσω κάποιας συγκολλητικής ουσίας. Στο κενό μεταξύ του καλύμματος και του PM εισάγεται μοριακό άζωτο N_2 και οξείδιο του βαρίου BaO σαν ξηραντικό. Η τελική μορφή της κατασκευής σε τομή φαίνεται στο σχ. 3.3.

Τέλος ένα πρόβλημα που υπάρχει με αυτές τις οθόνες είναι η χαμηλή αντίθεση στη φωτεινότητα μεταξύ φωτοβολούντων και μη OLED και αυτό οφείλεται στο ότι η μεταλλική κάθοδος λειτουργεί σαν καθρέφτης. Αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίζεται χρησιμοποιώντας πολωτικά φίλτρα φωτός τα οποία αυξάνουν την αντίθεση αλλά μειώνουν στο μισό τη φωτεινότητα της εικόνας.

3.3 Οθόνες πλήρους χρώματος

3.3.1 Εισαγωγή

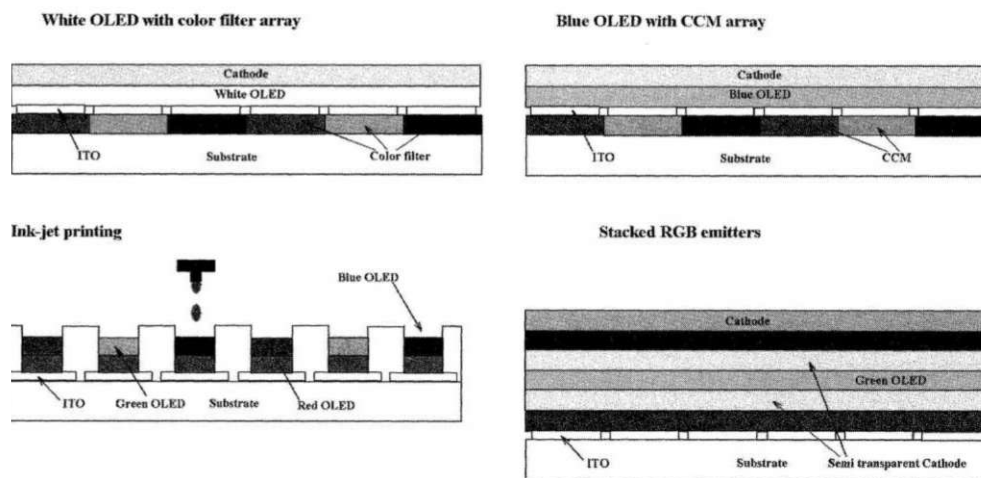
Το επόμενο βήμα από τις μονοχρωματικές οθόνες ήταν οι οθόνες πολλαπλών χρωμάτων οι υλοποιούνται με τον ίδιο τρόπο όπως οι μονοχρωματικές αλλά το PM αποτελείται από περιοχές που μπορούν να φωτοβολούν σε διαφορετικό χρώμα η κάθε μία. Ωστόσο το καθοριστικό βήμα ήταν η κατασκευή οθονών πλήρους χρώματος,



Σχήμα 3,4: Σχηματική απεικόνιση δύο διαφορετικών τύπων OLED, Το αριστερό έχει διάφανη κάθοδο και άνοδο οπότε εκπέπει φως αμφίπλευρα, ενώ όταν είναι απενεργοποιημένο παρουσιάζει διαφάνεια 85% στο διερχόμενο φως. Το δεξί είναι μια συνηθισμένη κατασκευή με αδιαφανή κάθοδο.



Σχήμα 3,5: Μια οθόνη OLED πλήρους χρώματος και μεγάλης διαγωνίου (17in.).



Σχήμα 3.6: Τομές εικονοστοιχείων για διάφορες υλοποιήσεις οθονών OLED πλήρους χρώματος.

δηλαδή οθόνες που μπορούν να απεικονίσουν πολύ μεγάλο αριθμό χρωμάτων, χιλιάδες ή και εκατομμύρια. Έχουν παρουσιαστεί πολλές διαφορετικές τεχνολογίες που πετυχαίνουν το επιθυμητό αποτέλεσμα και εδώ θα παρουσιαστούν μερικές από αυτές. Στο σχ. 3.6 φαίνονται σχηματικά και σε τομή τα εικονοστοιχεία (pixels) για μερικές διαφορετικές υλοποιήσεις.

3.3.2 Άσπρο OLED με φίλτρο χρώματος

Όπως φαίνεται και στο σχήμα υπάρχει ένα OLED που εκπέμπει άσπρο φως και πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα υπάρχουν φίλτρα χρώματος τα οποία αφήνουν να περάσουν μόνο κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος το καθένα. Οπότε ελέγχοντας τα φίλτρα του κάθε εικονοστοιχείου μπορούμε να ελέγξουμε το χρώμα του κάθε pixel.

Η κατασκευή του άσπρου OLED μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Δύο διαδεδομένες μέθοδοι είναι :

- Διασκορπισμένες RGB βαφές μέσα στο πολυμερές PVK
- Πολλαπλά στρώματα από υλικά που φωτοβολούν μπλε πράσινο και πορτοκαλί χρώμα

Συνήθως σε εμπορικές εφαρμογές η κατασκευή είναι όπως αυτή του σχήματος αλλά γίνεται επίσης το άσπρο OLED να κατασκευαστεί κατευθείαν πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα ενώ τα φίλτρα πάνω σε κάποια ξεχωριστή πλάκα με φωτολιθογραφία και να τοποθετηθούν μπροστά από το άσπρο OLED. Το μειονέκτημα αυτής της κατασκευής είναι ότι τα φίλτρα απορροφούν μεγάλο μέρος του φωτός που εκπέμπεται από τα άσπρα OLED οπότε μειώνεται πολύ η φωτεινότητα της εικόνας.

3.3.3 Μπλε OLED με CCM

Η κατασκευή όπως φαίνεται και στο σχήμα είναι παρόμοια με την προηγούμενη, Εδώ χρησιμοποιούμε ένα μπλε OLED και τρία φίλτρα. Το μπλέ φίλτρο είναι ένα συμβατικό μπλε φίλτρο όπως και πριν ενώ το κόκκινο και το πράσινο είναι CCM (Color-Changing Medium) φίλτρα τα οποία απορροφούν το μπλε φως της EL και με PL εκπέμπουν το αντίστοιχο χρώμα που πρέπει, Η λειτουργία των CCM φίλτρων λέγεται και κάτω μετατροπή (Down Conversion) αφού παίρνουν φωτόνια κάποιας συχνότητας (μπλε φως) και τα μετατρέπουν σε φωτόνια χαμηλότερης συχνότητας (κόκκινο και πράσινο φως).

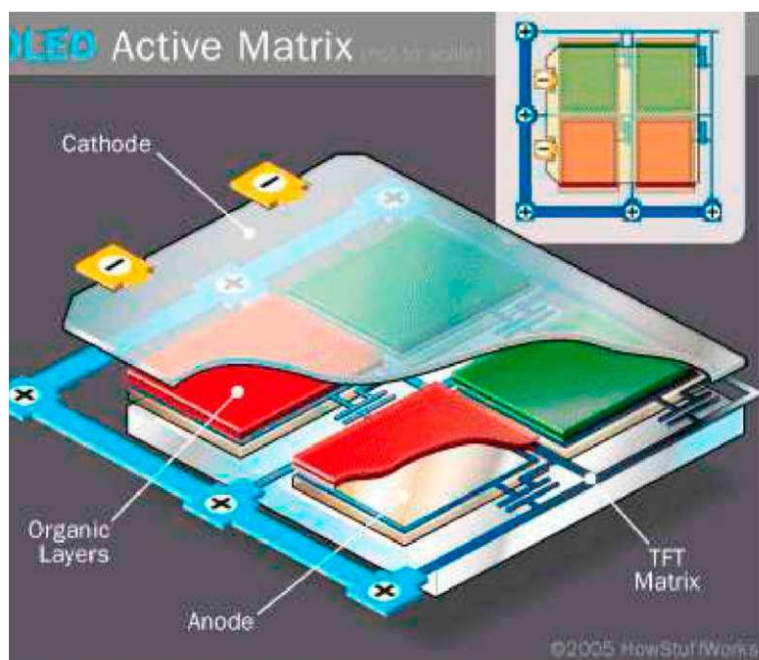
Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση τα φίλτρα γίνεται να κατασκευαστούν με φωτολιθογραφία πάνω σε ξεχωριστό γυαλί από εκείνο του OLED, Αν και οι κβαντικές αποδόσεις αυτών των συσκευών είναι υψηλότερες από εκείνες με άσπρα OLED επειδή χρησιμοποιούν CCM, γενικά η κβαντική απόδοση της PL στα CCM είναι ακόμα χαμηλή και εκτός αυτού τα CCM διεγείρονται εύκολα από το φως έξω από τη συσκευή,

3.3.4 OLEDs σε στοίβες (Stacked OLEDs)

Σε αυτήν την περίπτωση όπως φαίνεται και στο σχήμα, δημιουργείται μια στοίβα από 3 OLED, 1 κόκκινο, 1 πράσινο και 1 μπλε. Επειδή το ένα OLED είναι πάνω από το άλλο χρησιμοποιούνται κάθοδοι υψηλής διαφάνειας για να μπορεί να διαφύγει το φως της EL. Ακόμα και έτσι όμως τα χρώματα αλλοιώνονται έντονα. Τέλος τα ενδιάμεσα OLED είναι δύσκολο να συνδεθούν με το ηλεκτρονικό κύκλωμα οδήγησης και λόγω του μεγάλου αριθμού επαφών που υπάρχουν επειδή έχουμε πολλά στρώματα δημιουργούνται διάφορα οπτικά φαινόμενα που εμποδίζουν τη σωστή απόδοση της συσκευής,

3.3.5 Μέθοδος εκτύπωσης ψεκασμού (Ink-Jet Printing)

Τέλος η τεχνολογία ψεκασμού του EML σε προσχεδιασμένα κελιά, όπως φαίνεται και στο σχήμα, είναι εφικτή αφού τα πολυμερή είναι εύκολο να επεξεργαστούν σε υγρά διαλύματα. Το μειονέκτημα αυτής τη διαδικασίας είναι πως είναι δύσκολο να ελεγχθεί το πάχος του EML, με αποτέλεσμα να έχουμε ανομοιόμορφη EL και τελικά αλλοίωση του χρώματος. Πάντως αυτή η τεχνολογία είναι ώριμη μιας και έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σε έγχρωμους



Σχήμα 3,7: Σχηματική απεικόνιση συσκευής απεικόνισης με διάταξη Active Matrix,

εκτυπώτες και αν καθιερωθεί θα έχει μεγάλη επιτυχία μιας και το κόστος κατασκευής των εν λόγω OLED θα γίνει πολύ μικρό,

3.4 Συσκευές απεικόνισης με Active Matrix

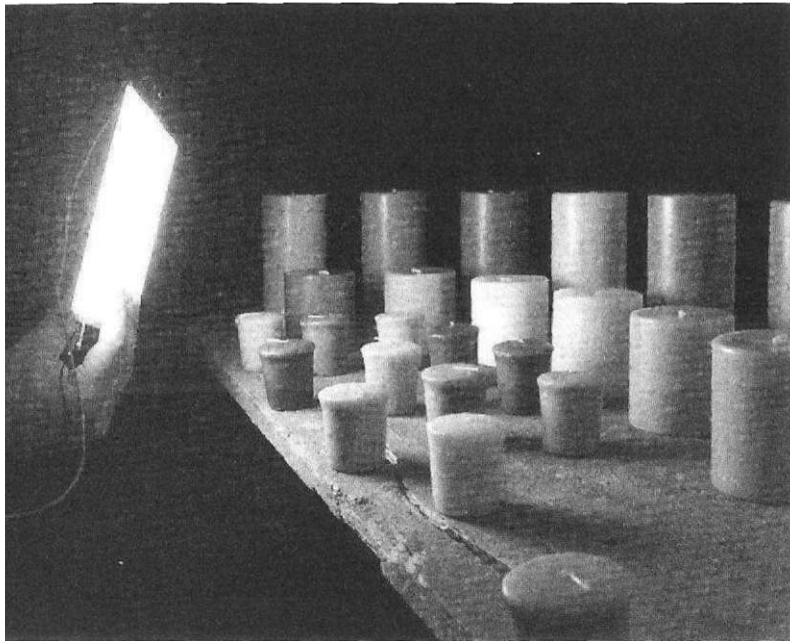
Σε όλα τα παραπάνω αναφερθήκαμε σε μια μόνο περίπτωση κυκλωμάτων οδήγησης για τη συσκευή απεικόνισης με OLED. Τα κυκλώματα αυτά ήταν οι παθητικοί πίνακες (Passive Matrices) οι οποίοι είναι ουσιαστικά ξεχωριστά κυκλώματα που υποστηρίζουν τη συσκευή απεικόνισης και καθορίζουν ποιό εικονοστοιχείο θα τεθεί σε λειτουργία ρυθμίζοντας κάποια ρεύματα. Μια εναλλακτική μορφή κυκλωμάτων οδήγησης είναι οι ενεργοί πίνακες (Active Matrices) οι οποίοι είναι κυκλώματα οδήγησης πάλι σε μορφή πίνακα που ελέγχουν ξεχωριστά το κάθε εικονοστοιχείο και είναι ενσωματωμένα στη δομή των εικονοστοιχείων όπως φαίνεται στο σχ. 3.7. Αυτά τα κυκλώματα λειτουργούν είτε ελέγχοντας ρεύματα είτε τάσεις και είναι η γνωστή τεχνολογία TFT (Thin Film Transistor) τρανζίστορ λεπτού υμενίου που χρησιμοποιείται ευρέως μέχρι σήμερα στις ομόνυμες οθόνες. Το πλεονέκτημα της χρήσης τέτοιων διατάξεων είναι η πολύ χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και η μεγαλύτερη ταχύτητα οδήγησης της συσκευής απεικόνισης πράγμα που είναι απαραίτητο σε συσκευές που προορίζονται για την απεικόνιση κινούμενων εικόνων και βίντεο.

Κεφάλαιο 4

Φωτισμός με OLEDs

4.1 Εισαγωγή

Οι πιο διαδεδομένες συσκευές γενικού φωτισμού σήμερα είναι οι λάμπες πυρακτώσεως και οι λάμπες φθορισμού. Οι πρώτες παράγουν την καλύτερη ποιότητα φωτός αφού ουσιαστικά μιλάμε για ακτινοβολία ενός θερμού νήματος δηλαδή ενός μέλανος σώματος. Η ποιότητα του φωτός έχει να κάνει με την κατανομή της ισχύος της ακτινοβολούμενης ενέργειας στα διάφορα μήκη κύματος και η πιο ιδανική κατανομή για το ανθρώπινο μάτι είναι εκείνη του μέλανος σώματος. Ωστόσο οι λάμπες πυρακτώσεως είναι πολύ λίγο αποδοτικές με την έννοια ότι ακτινοβολούν λίγη ισχύ στο ορατό φάσμα σε σχέση με την ηλεκτρική ισχύ που καταναλώνουν. Σε αυτόν τον τομέα υπερτερούν οι λάμπες φθορισμού και γιαυτό σε μεγάλο βαθμό έχουν αντικαταστήσει τις λάμπες πυρακτώσεως. Πάντως αναζήτηση για ακόμα πιο αποδοτικές πηγές φωτισμού είναι αναγκαία και για αυτό το λόγο γίνονται προσπάθειες για την κατασκευή LED και OLED με μεγαλύτερη απόδοση από τις συνηθισμένες πηγές φωτός. Σήμερα έχουν κατασκευαστεί LED με απόδοση ~ 45% που είναι πολύ υψηλή εν συγκρίσει με τις λάμπες φθορισμού που έχουν απόδοση ~ 25%. Ακόμα έχουν κατασκευαστεί μπλε και άσπρα LED χρησιμοποιώντας το ημιαγωγικό σύστημα GaN. Ωστόσο, τα LED έχουν τα εξής δύο μειονεκτήματα, είναι σημειακές πηγές φωτός και εξυπηρετούν, κυρίως, σαν ενδεικτικές λυχνίες, και βέβαια, το κόστος κατασκευής τους είναι υψηλό, αφού η τελευταία βασίζεται σε κρυσταλλικά ημιαγωγικά συστήματα. Εδώ αναμένεται να δώσει τη λύση η τεχνολογία των OLED, καθώς αυτά κατασκευάζονται από άμορφα μοριακά υλικά και πολυμερή, τα οποία επιδέχονται πολύ εύκολη επεξεργασία και τελικά η κατασκευή είναι φθηνή. Επίσης με τα OLED μπορούμε να κατασκευάσουμε εκτεταμένες πηγές φωτός, μιας και μπορούν να κατασκευαστούν πολυμερικά φιλμ μεγάλης επιφάνειας που μπορούν να καλύπτουν μεγάλες επιφάνειες και να φωτοβολούν με μεγάλη φωτεινότητα και αποδοτικότητα.



Σχήμα 4,1: OLED μεγάλης επιφάνειας που εκπέμπει άσπρο φως. Το μοναδικό φως που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη της φωτογραφίας ήταν αυτό του OLED.

4.2 Παραγωγή φωτός υψηλής ποιότητας

Μια από τις πιο σημαντικές επιδιώξεις στην εφαρμογή των OLED για γενικό φωτισμό είναι η κατασκευή πηγών λευκού φωτός το οποίο είναι ξεκούραστο για το μάτι, δηλαδή η κατανομή των επιμέρους συχνοτήτων ακολουθεί όσο το δυνατόν την κατανομή συχνοτήτων του μέλανος σώματος. Προσπάθειες για τέτοιες κατασκευές έχουν αρχίσει πολύ πρόσφατα μιας και μέχρι σήμερα το ενδιαφέρον ήταν επικεντρωμένο στην κατασκευή συσκευών απεικόνισης. Οπότε υπάρχουν πολλές ανεξερεύνητες οδοί που δεν έχουν μελετηθεί επειδή δεν είχαν να προσφέρουν τίποτα στην κατασκευή συστημάτων απεικόνισης. Ακόμη εφόσον τα οργανικά υλικά από τα οποία μπορούν να κατασκευαστούν τα OLED είναι απεριόριστα και εφόσον με τις μεθόδους της σύγχρονης οργανικής χημείας μπορούμε να κατασκευάσουμε και να επεξεργαστούμε σχεδόν οποιοδήποτε υλικό οι επιλογές ουσιαστικά είναι και αυτές απεριόριστες με αποτέλεσμα να μπορούμε να βρούμε το υλικό που θα δώσει λύση ακριβώς στο πρόβλημα που προσπαθούμε να αντιμετωπίσουμε κάθε φορά.

Η πρώτη προσέγγιση στην παραγωγή λευκού φωτός στα μέσα της δεκαετίας του 1990 έγινε προσμιγνύοντας διάφορες EL βαφές σε ένα πολυμερικό στρώμα ή σε πολλαπλά στρώματα μικρών μοριακών υλικών. Μετέπειτα παρουσιάστηκαν πολλές παρόμοιες προσεγγίσεις όπως η κατασκευή OLED με ένα στρώμα μικρών μορίων που περιέχει προσμίξεις από διάφορες βαφές και σε συνδιασμό με στρώματα που περιέχουν προσμίξεις μιας βαφής. Σε αυτήν την περίπτωση, τα στρώματα διαχωρίζονται από άλλα υλικά για να υπάρχει ισορροπία στο

σηματισμό διεγερμένων καταστάσεων και σωστή μεταφορά ενέργειας. Μια άλλη προσέγγιση είναι η κατασκευή πολυμερικών OLED με ένα στρώμα που είναι μείγμα από EL συζυγιακά πολυμερή, μιας και με πολυμερικά υλικά είναι δύσκολη η κατασκευή πολυστρωματικών διατάξεων.

Σε όλες τις παραπάνω προσεγγίσεις θα πρέπει να ισχύουν τα εξής 3 πράγματα :

- 1, Η θερμοκρασία¹ του χρώματος πρέπει να είναι σωστή και η ποιότητα² υψηλή,
- 2, Η θερμοκρασία και η ποιότητα του φωτός πρέπει να μένουν ίδιες ανεξάρτητα από τη φωτεινότητα της συσκευής ή, καλύτερα, ανεξάρτητα από την τάση λειτουργίας³,
- 3, Η θερμοκρασία και η ποιότητα φωτός πρέπει να μένει σταθερή με το πέρασμα του χρόνου⁴.

Το 2002 παρουσιάστηκαν κάποιες παραλλαγές της παραπάνω μεθόδου καθώς και δύο καινούριες προσεγγίσεις. Οι παραλλαγές ήταν δύο συσκευές οι οποίες αποτελούνταν από στρώματα CBP με προσμίξεις φωσφορίζοντων βαφών με βάση το ιρίδιο. Τα φωσφορίζοντα υλικά είναι υλικά που εκπέμπουν φως μέσω αποδιεγέρσεων όπως τα φθορίζοντα αλλά ο χρόνος αποδιέγερσης των διεγερμένων καταστάσεων είναι πολύ μεγαλύτερος απ' ότι των φθορίζοντων. Οι διατάξεις αυτές ήταν μεταξύ ενός στρώματος μεταφοράς οπών από τη μεριά της ανόδου και ενός στρώματος εμποδισμού οπών από τη μεριά της καθόδου, Η μία διάταξη είχε δύο στρώματα, το ένα εξέπεμπε κόκκινο φως και το άλλο μπλέ. Τα δύο στρώματα χωρίζονταν από ένα στρώμα εμποδισμού οπών και διεγερμένων καταστάσεων και το πάχος

¹ Λέγοντας θερμοκρασία χρώματος εννοούμε το πόσο "θερμό" ή "ψυχρό" δίνει την εντύπωση ότι είναι το φως. Η ορολογία βασίζεται στην παρατήρηση της ορατής ακτινοβολίας που εκπέμπει ένα μέλαν σώμα. Οπότε το φως φαίνεται πιο "θερμό" όταν εκπέμπεται από ένα μέλαν σώμα χαμηλής θερμοκρασίας μιας και το σώμα αυτό εκπέμπει πιο έντονα στις χαμηλές ηλεκτρομαγνητικές συχνότητες που είναι κοντά στο κόκκινο χρώμα που βλέπει το μάτι. Αντίθετα ένα πολύ θερμό μέλαν σώμα εκπέμπει εντονότερα στις υψηλές συχνότητες που το μάτι τις αντιλαμβάνεται σαν μπλέ χρώμα και το φως φαίνεται πιο "ψυχρό". Το ιδανικό άσπρο φως είναι εκείνο που εκπέμπεται από ένα μέλαν σώμα με θερμοκρασία μεταξύ 2800°K και 6500°K.

² Η ποιότητα του χρώματος συσχετίζεται με ένα δείκτη CRI (Color-Rendering Index) ο οποίος έχει μέγιστη τιμή το 100 που σημαίνει ότι η ποιότητα των χρωμάτων που βλέπουμε όταν φωτίζουμε ένα αντικείμενο με φως με CRI=100 είναι τέλεια. Για να πετύχουμε υψηλό CRI πρέπει οι επιμέρους συχνότητες που αποτελούν το φως να έχουν κάποια συγκεκριμένη κατανομή ανάλογα με τη θερμοκρασία του φωτός. Για θερμοκρασίες φωτός μέχρι 5000°K η κατανομή συχνοτήτων του μέλανος σώματος είναι η ιδανική. Η κατανομή αυτή εκφράζεται

$$\text{από τη σχέση } BB(\lambda) = \frac{3 \cdot 7418 \cdot 10^{16} \text{ (W/m}^2\text{)}}{\lambda^5 (e^{(1,4388 \cdot 10^{-2} \text{ mK})/\lambda T} - 1)} \quad \text{όπου } \lambda \text{ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και}$$

το $B(\lambda)$ η πυκνότητα της κατανομής.

³ Στις πολυστρωματικές διατάξεις επειδή οι διεγερμένες καταστάσεις δημιουργούνται σε διαφορετικά στρώματα τα οποία περιέχουν διαφορετικά EL υλικά συνήθως το ισοζύγιο στη μεταφορά φορτίων και στην έγχυση τους εξαρτάται από την τάση λειτουργίας οπότε επηρεάζεται και το χρώμα του εκπεμπόμενου φωτός. Μια λύση στο πρόβλημα θα ήταν να δημιουργηθεί μια χωρική σταθερή περιοχή επασύνδεσης φορέων.

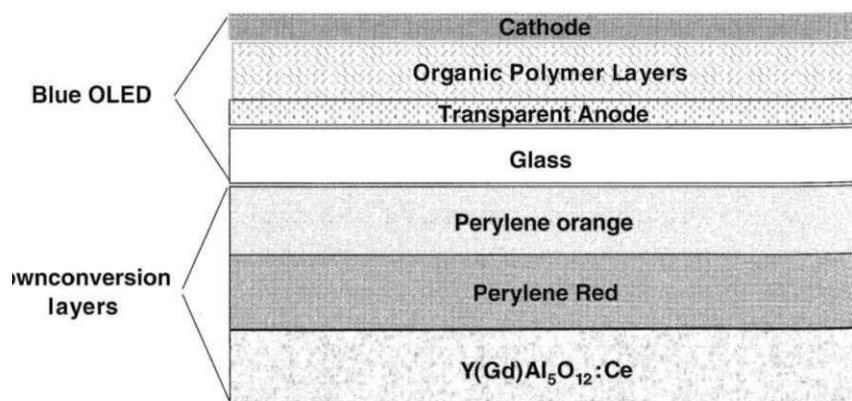
⁴ Συνήθως τα διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται σε μία κατασκευή αλλοιώνονται με διαφορετικό ρυθμό με το πέρασμα του χρόνου πράγμα που μπορεί εύκολα να μεταβάλλει το χρώμα του εκπεμπόμενου φωτός.

των διαφόρων στρωμάτων ήταν τέτοιο ώστε το τελικό φως που έβγαινε από τη συσκευή να είναι άσπρο θερμοκρασίας 5000°K με CRI όμως μόλις 50. Ο λόγος για ένα τόσο χαμηλό CRI ήταν η έλλειψη εκπομπής κίτρινου φωτός από τα στρώματα, Γι'αυτό η επόμενη συσκευή αποτελούνταν από τρία στρώματα μπλέ-κόκκινο-κίτρινο σε άμεση επαφή μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα ήταν φως θερμοκρασίας 4400 K με CRI=83 αλλά η κατανομή του εκπεμπόμενου φάσματος ήταν αποκρυσμένη από την κατανομή του μέλανος σώματος αρκετά.

Η ίδια ομάδα παρουσίασε μια άλλη κατασκευή που εξέπεμπε φως θερμοκρασίας 5200 K με CRI=75 και με φάσμα πολύ κοντινό σε εκείνο του μέλανος σώματος. Το πρωτοποριακό στοιχείο σε αυτήν την περίπτωση ήταν ότι χρησιμοποιήθηκε μόνο ένα στρώμα CBP με προσμίξεις ενός μπλε φωσφοριστή. Σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις της πρόσμιξης η συσκευή εξέπεμπε φως δύο ειδών :

- Μπλε φως που προερχόταν από αποδιέγερση των διεγερμένων καταστάσεων του φωσφοριστή (εξιτόνια),
- Πιο μεγάλου μήκους κύματος ακτινοβολία που προερχόταν από αποδιέγερση ζευγών διεγερμένων μορίων σε πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους που βρίσκονταν σε κάποια κβαντική υπέρθεση (εξιμερή),

οπότε το τελικό φως που έβγαινε από τη συσκευή ήταν άσπρο με τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν στην αρχή. Προφανώς το χρώμα του φωτός δεν επηρεάζεται από την παλαιότητα της συσκευής αφού χρησιμοποιείται μόνο ένα υλικό που εκπέμπει. Το μόνο πρόβλημα ήταν η παρατήρηση ότι υπήρχε κάποιος



Σχήμα 4.2: Παραγωγή άσπρου φωτός υψηλής ποιότητας με μπλε OLED και φίλτρα χάτω μετατροπής.

κορεσμός στον αριθμό των εξιμερών με την αύξηση του ρεύματος λειτουργίας εν αντιθέσει με τον αριθμό των εξιτονίων. Αν αυτός ο κορεσμός γίνεται μέσα στα πλαίσια των ρευμάτων που

μας ενδιαφέρουν να λειτουργεί η συσκευή τότε μπορεί να παρατηρηθεί αλλαγή στο χρώμα του φωτός.

Τέλος μια άλλη ομάδα παρουσίασε μια κατασκευή με πολύ καλής ποιότητας φως με θερμοκρασία 4130°K και CRI=93 και με πολύ μικρή απόσταση από την κατανομή του μέλανος σώματος. Η συσκευή χρησιμοποιούσε πάλι ένα πολυμερικό OLED μπλε χρώματος και τρία φίλτρα κάτω μετατροπής όπως φαίνεται στο σχ. 4.2.

Τα δύο οργανικά στρώματα αποτελούνται από οργανικές έντονα φωσφορίζουσες βαφές με βάση το περυλένιο που υπήρχαν σαν προσμίξεις μέσα σε οργανικό πολυμερές. Το τελευταίο στρώμα αποτελούνταν από μια σκόνη ανόργανου φωσφόρου. Το πάχος των διαφόρων στρωμάτων ήταν τέτοιο ώστε ο συνδιασμός του μπλε φωτός που δεν απορροφόταν από τα φίλτρα και του φωτός που μετατρέπεται από τα φίλτρα να δίνει άσπρο φως. Η συσκευή αυτή προφανώς δεν αλλοιώνει το χρώμα του φωτός συναρτήσει της τάσης λειτουργίας και αν τα στρώματα υφίστανται πολύ μικρότερη φθορά με το χρόνο σε σχέση με το OLED τότε ούτε το θέμα της παλαιότητας επηρεάζει το χρώμα. Επίσης ρυθμίζοντας το πάχος των στρωμάτων πετυχαίνουμε διάφορες θερμοκρασίες φωτός και διάφορα CRI. Τέλος το μειονέκτημα της μεθόδου της κάτω μετατροπής είναι ότι έχουμε υψηλές ενεργειακές απώλειες για δύο λόγους :

- Η διαδικασία κάτω μετατροπής παίρνει φωτόνια κάποιας συχνότητας και τα υποβιβάζει σε χαμηλότερης συχνότητας απορροφώντας έτσι αναπόφευκτα ενέργεια,
- Οι φωσφοριστές συνήθως έχουν μικρή ενεργειακή απόδοση στο φωσφορισμό.

Βέβαια το πρώτο είδος απωλειών εμφανίζεται σε οποιαδήποτε διάταξη OLED η οποία χρησιμοποιεί μόρια που εκπέμπουν φως διαφορετικών χρωμάτων και χρησιμοποιεί μια πηγή τροφοδοσίας. Αυτό συμβαίνει επειδή η μοναδική πηγή τροφοδοσίας πρέπει να δίνει αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να παραχθούν τα φωτόνια της υψηλότερης συχνότητας, όμως τα φωτόνια χαμηλότερης συχνότητας που επίσης παράγονται απαιτούν χαμηλότερη ενέργεια οπότε λειτουργώντας τη συσκευή σε υψηλότερες ενέργειες έχουμε αναπόφευκτες απώλειες.

4.3 Χρόνος ζωής

Τα OLED για να μπορούν να συναγωνιστούν τις σημερινές τεχνολογίες φωτισμού θα πρέπει εκτός από την ποιότητα φωτός και την απόδοση να πετυχαίνουν τουλάχιστον ίσους χρόνους ζωής με αυτές. Η διαφορά των OLED με τις λάμπες πυρακτώσεως και φθορισμού είναι ότι στα πρώτα η απόδοση μειώνεται βαθμιαία μέχρι τη μηδενική τιμή, ενώ στα τελευταία έχουμε μια απότομη διακοπή λειτουργίας μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Οι λάμπες πυρακτώσεως έχουν χρόνο ζωής λιγότερο από 1000 ώρες ενώ για τις λάμπες φθορισμού ο αντίστοιχος χρόνος είναι περίπου 15000 ώρες με μια μείωση στην απόδοση γύρω στο 20%. Τα σημερινά OLED χάνουν το 50% της φωτεινότητας τους σε 20000 ώρες λειτουργίας σε εφαρμογές απεικόνισης και σε 1000 ώρες σε εφαρμογές γενικού φωτισμού. Οπότε μια αύξηση αυτού του παράγοντα κατά ένα συντελεστή 20 είναι απαραίτητη.

Κεφάλαιο 5

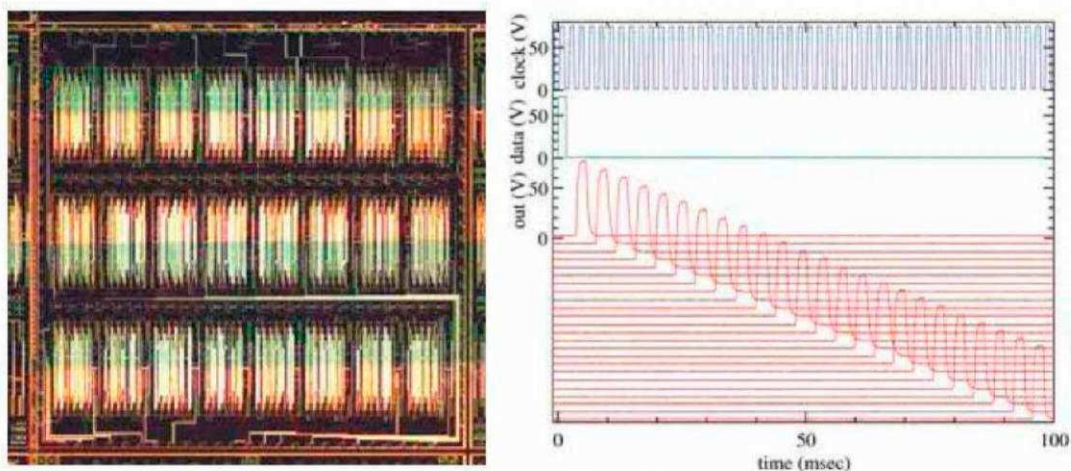
Οργανικά Ηλεκτρονικά

5.1 Εισαγωγή

Εδώ θα παρουσιάσουμε κάποιες γενικότερες εφαρμογές των άμορφων οργανικών υλικών σε ηλεκτρονικές διατάξεις. Ουσιαστικά από τη στιγμή που μπορούν να κατασκευαστούν δίοδοι και τρανζίστορ με εύκαμπτα και άμορφα οργανικά υλικά εύκολης επεξεργασίας, τα οργανικά αυτά ηλεκτρονικά στοιχεία μπορούν να αντικαταστήσουν σε πολύ μεγάλο βαθμό τα ήδη υπάρχοντα ανόργανα ηλεκτρονικά στοιχεία σε σύγχρονες εφαρμογές και ακόμα να κινηθούν σε κατευθύνσεις όπου οι ανόργανες διατάξεις δε μπορούν να έχουν εφαρμογή ανοίγοντας εντελώς νέους δρόμους στην σύγχρονη ηλεκτρονική,

5.2 OCMOS

Τα κυκλώματα CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) που κατασκευάζονται από πυρίτιο είναι ολοκληρωμένα κυκλώματα που αποτελούνται από πολλά τρανζίστορ, n-MOS και p-MOS, και η βασική τους ιδιότητα είναι ότι καταναλώνουν πολύ μικρή ισχύ όταν βρίσκονται σε κάποια στατική κατάσταση (στην ιδανική περίπτωση μηδενική), ενώ η κύρια κατανάλωση ενέργειας γίνεται όσο τα τρανζίστορ που αποτελούν το κύκλωμα μεταβαίνουν από τη μια κατάσταση στην άλλη. Η κατανάλωση αυτή είναι πολύ μικρότερη απότι σε αντίστοιχα κυκλώματα που αποτελούνται εξολοκλήρου είτε από n-MOS είτε από p-MOS τρανζίστορ. Άλλα χαρακτηριστικά αυτών των κυκλωμάτων είναι η ευκολία στο σχεδιασμό, η μεγάλη ταχύτητα λειτουργίας, η μικρή ευαισθησία τους στο θόρυβο και η υψηλή ανοχή στην ποικιλότητα και στις μετατοπίσεις των χαρακτηριστικών λειτουργίας των τρανζίστορ. Το βασικό μειονέκτημα των OCMOS είναι ότι τα οργανικά ημιαγωγικά υλικά για την μεταφορά ηλεκτρονίων τα οποία χρειάζονται για την κατασκευή τρανζίστορ τύπου n είναι



Σχήμα 5.1: Το μικροκύκλωμα του καταχωρητή μετατόπισης καθώς και το διάγραμμα λειτουργίας του όπου πέρα από την έξοδο φαίνονται τα δεδομένα εισαγωγής και το ρολόι χρονισμού του κυκλώματος.

πολύ πιο ευαίσθητα στο περιβάλλον από τα οργανικά υλικά για τη μεταφορά οπών. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την βελτίωση της κινητικότητας των φορέων και της σταθερότητας αυτών των υλικών και μερικά από τα υλικά που το πετυχαίνουν αυτό είναι το $F_{16}CuPc$ και αυτά που ανήκουν στις οικογένειες των ολιγοθειοφενίου, του φουλλλερενίου και του ιμιδίου του ρυλενίου.

Το μεγαλύτερο OCMOS που έχει κατασκευαστεί μέχρι σήμερα είναι ένας καταχωρητής μετατόπισης 48 επιπέδων που αποτελείται από 864 τρανζίστορ και λειτουργεί σε συχνότητα 1KHz. Έχουν κατασκευαστεί διάφορα κυκλώματα όπως αποκωδικοποιητές και ταλαντωτές και όπως φαίνεται σήμερα με τη χρήση πιο κατάλληλων υλικών θα μπορούσαμε να πετύχουμε συχνότητες λειτουργίας πάνω από 10KHz με τα 5KHz να έχουν επιτευχθεί ήδη.

Μπορούμε σήμερα να κατασκευάσουμε αντίστοιχα οργανικά κυκλώματα, τα OCMOS (Organic CMOS), τα οποία έχουν το ίδιο πλεονέκτημα στην κατανάλωση ενέργειας και το οποίο έχει φανεί και πειραματικά και μέσα από εξομοιώσεις.

Επειδή αυτά τα κυκλώματα απαιτούν τη χρήση δύο διαφορετικών ημιαγωγικών υλικών η κατασκευή τους είναι κάπως πολύπλοκη αφού και τα δύο υλικά πρέπει να εναποτεθούν και να μορφοποιηθούν και έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες για την απλοποίηση αυτών των κατασκευών. Πάντως στην περίπτωση των οργανικών υλικών μπορούμε να φτιάξουμε διατάξεις που μπορούν να λειτουργήσουν είτε ως η- είτε ως ρ-τύπου ανάλογα με την κατάσταση πόλωσης του στοιχείου. Οπότε, τελικά, έχουμε να κατασκευάσουμε ενός τύπου διατάξεις για όλο το κύκλωμα, αντίθετα με τη περίπτωση του πυριτίου που πρέπει να φτιάξουμε δύο διαφορετικές. Αυτές οι διατάξεις κατασκευάζονται είτε αναμειγνύοντας δύο ημιαγωγικά οργανικά υλικά, ένα που μεταφέρει οπές και ένα ηλεκτρόνια, είτε δημιουργώντας δύο στρώματα, ένα από κάθε υλικό,

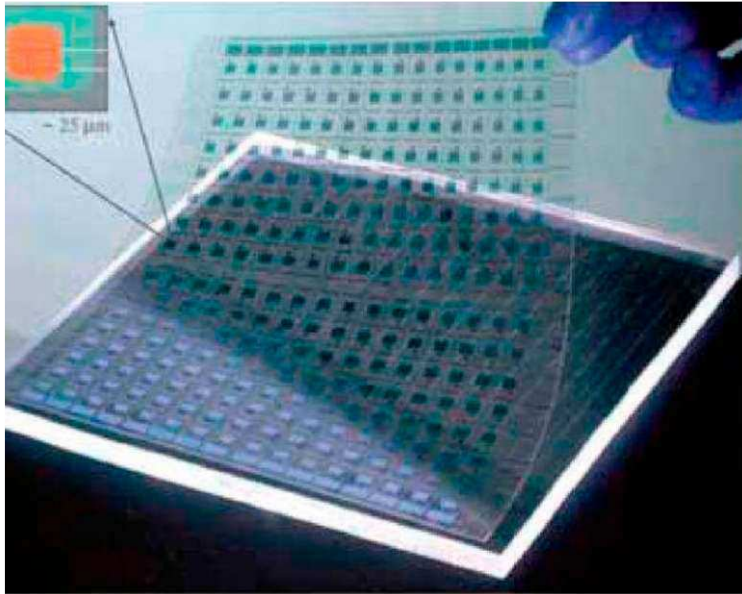
είτε τέλος χρησιμοποιώντας υλικά που μπορούν να μεταφέρουν και ηλεκτρόνια και οπές ταυτόχρονα, κάτι που μπορεί να επιτευχθεί στα οργανικά υλικά.

5.3 Ηλεκτρονικό χαρτί

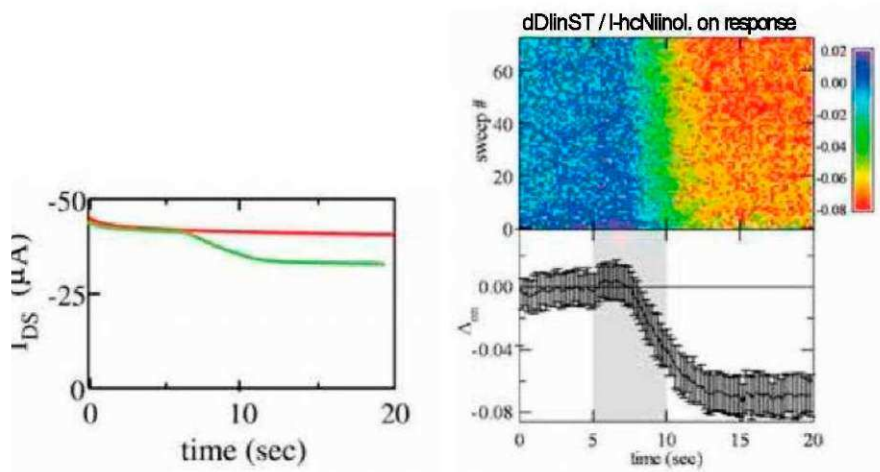
Μία από τις παλαιότερες υλοποιήσεις ηλεκτρονικού χαρτιού ήταν εκείνο που χρησιμοποιεί ένα ενεργό πίνακα. Η διάταξη αποτελείται από ένα υπόβαθρο οργανικών τρανζίστορ, το οποίο οδηγεί τα στοιχεία απεικόνισης όπως κάποια ηλεκτροφορητικά κύτταρα, τα οποία παρουσιάζουν μνήμη. Έτσι δεν χρειάζεται να τροφοδοτούνται συνεχώς με ρεύμα παρά μόνο όταν χρειάζεται να μεταβληθούν οι πληροφορίες που απεικονίζονται, οπότε και οι απαιτήσεις σε ρεύμα είναι πολύ μικρότερες απ'ότι στην περίπτωση χρήσης OLED. Επίσης, το ηλεκτρονικό χαρτί πρέπει να είναι εύκαμπτο και να έχει μεγάλη επιφάνεια πράγμα που κάνει την χρήση των οργανικών τρανζίστορ απαραίτητη. Το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε σε αυτές τις διατάξεις ήταν η πεντακίνη, η οποία μορφοποιήθηκε με μαλακές λιθογραφικές μεθόδους.

5.4 Χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες

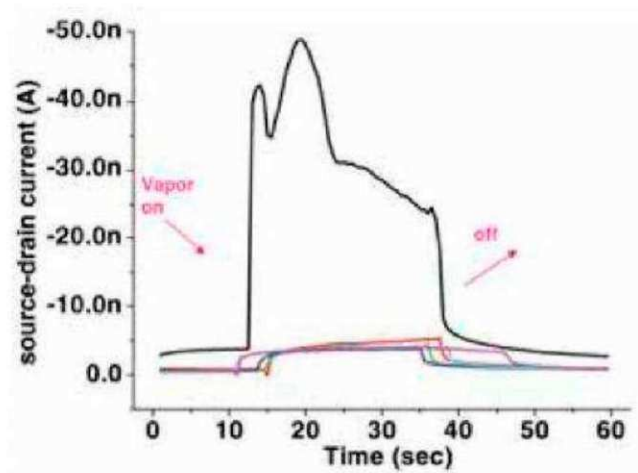
Όταν λέμε χημικός αισθητήρας εννοούμε μια διάταξη που έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύσει κάποια ουσία ή ουσίες που μπορεί να υπάρχουν σε κάποιο διάλυμα. Από τις πολλές τεχνολογίες χημικών αισθητήρων που έχουν μελετηθεί μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα οργανικά τρανζίστορ, μιας και τα περισσότερα υλικά που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση διάφορων ουσιών είναι οργανικά. Η ημιαγωγική συμπεριφορά των οργανικών υλικών επιτρέπει την εύκολη μεταφορά μιας χημικής πληροφορίας σε μία ηλεκτρονική διάταξη στερεάς κατάστασης και σε συνδιασμό με τον μεγάλο αριθμό οργανικών ημιαγωγικών υλικών που υπάρχουν, μπορούμε να δημιουργήσουμε διατάξεις όπου η κάθε χημική ουσία μπορεί να δημιουργεί ένα μοναδικό τρόπο ηλεκτρικής διέγερσης, το οποίο υποδηλώνει με σιγουριά την ταυτότητα της εξεταζόμενης ουσίας. Ένα καλό παράδειγμα της λειτουργίας ενός οργανικού τρανζίστορ ως χημικού αισθητήρα φαίνεται στο σχ. 5.3, το οποίο είναι ένα χρονογράμμα του ρεύματος



Σχήμα 5,2: Υπόβαθρο οργανικών τρανζίστορ που οδηγούν τα στοιχεία απεικόνισης σε ηλεκτρονικό χαρτί,



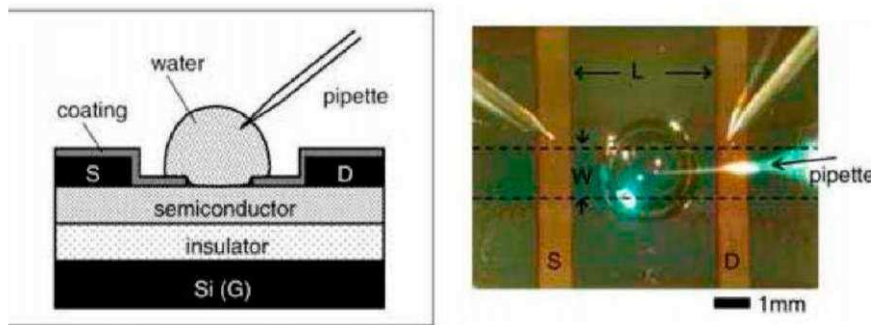
Σχήμα 5,3: Χρονόγραμμα του ρεύματος του οχετού ενός οργανικού τρανζίστορ στο ελεύθερο περιβάλλον (κόκκινη γραμμή) και στην παρουσία εξανόλης (πράσινη γραμμή) και δίπλα το χρονόγραμμα παρουσία της εξανόλης μετά από 60 δοκιμές.



Σχήμα 5,4: Χρονόγραμμα του ρεύματος του οχετού ενός οργανικού τρανζίστορ με πολύ μικρή επιφάνεια επαφής του οργανικού στρώματος με την ουσία

του οχετού ενός οργανικού τρανζίστορ με βάση το διεξυλο-α-εξιθειοφενιο. Για την ακρίβεια στο σχήμα φαίνονται δύο γραφικές παραστάσεις, η κόκκινη γραμμή δείχνει τη λειτουργία της διάταξης στο ελεύθερο περιβάλλον, όπου η απαλή μείωση του ρεύματος είναι φυσιολογική σε όλα τα οργανικά τρανζίστορ, και η πράσινη γραμμή που δείχνει την λειτουργία της ίδιας συσκευής όταν αυτή εκτίθεται σε ατμούς που περιέχουν εξανόλη για 5 δευτερόλεπτα, Η συνεχής μείωση του ρεύματος είναι ξεκάθαρη για όλη τη διάρκεια που εκτίθεται η συσκευή στους ατμούς. Το ρεύμα μπορεί αν επανέλθει στην αρχική του κατάσταση πολώνοντας αντίστροφα το τρανζίστορ. Στη δεύτερη γραφική παράσταση του ίδιου σχήματος βλέπουμε την συμπεριφορά του ίδιου τρανζίστορ μετά από 60 δοκιμές ανάμεσα στις οποίες παίρνει μέρος η επαναφορά του τρανζίστορ με διάρκεια ενός λεπτού, Η σταθερότητα στη συμπεριφορά αυτών των συσκευών έπειτα από πολλές δοκιμές είναι πολύ σημαντική. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια επαφής της ουσίας με το οργανικό υλικό του τρανζίστορ τόσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή του ρεύματος. Ωστόσο αν η επιφάνεια μικρύνει πολύ και κάτω από ένα κατώφλι, τότε το ρεύμα αυξάνεται πολύ απότομα όταν μια ουσία έρχεται σε επαφή με το οργανικό υλικό. Στο σχ, 5,4 φαίνεται το χρονογράφημα ενός τέτοιου πολυμερικού FET που έρχεται σε επαφή με μια αλκοόλη.

Τέλος παρουσιάζουμε έναν άλλο χημικό αισθητήρα ο οποίος έχει δυνατότητα να ανιχνεύει μια ουσία που είναι διαλυμένη στο νερό. Τέτοιες διατάξεις διευρύνουν πολύ το πεδίο εφαρμογής των οργανικών αισθητήρων ειδικά σε βιοχημικό επίπεδο.



Σχήμα 5,5: Σχήμα και φωτογραφία ανιχνευτικής διάταξης που αντιδρά και όταν η ουσία είναι διαλυμένη στο νερό,

Στο σχ. 5.5 φαίνεται μια τέτοια διάταξη σχηματικά και σε φωτογραφία. Η διάταξη είναι εφοδιασμένη με δύο μικροσκοπικά σωληνάκια από τα οποία το ένα εναποθέτει το διάλυμα πάνω στην οργανική επιφάνεια ενώ το άλλο στέλνει νερό για να ξεπλένεται το οργανικό υλικό και να επανέρχεται το ρεύμα του τρανζίστορ στην αρχική τιμή του. Επίσης οι επαφές του οχető και της πηγής με το οργανικό στρώμα είναι μονωμένες με κάποιο υδρόφοβο υλικό για να προστατεύονται από τυχόντα βραχυκυκλώματα μεταξύ τους λόγω της παρουσίας του νερού.

5.5 Φωτοβολταϊκα και ηλιακά κύτταρα

Ο βασικότερος λόγος για την χρήση οργανικών υλικών στην τεχνολογία των φωτοβολταϊκών και ηλιακών κυττάρων, τα οποία μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια που δέχονται υπό μορφή ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα, είναι η μείωση του κόστους κατασκευής, που ακόμα και σήμερα, είναι υψηλό και επηρεάζει άμεσα το ποσοστό χρήσης τους στις διάφορες εφαρμογές. Ωστόσο, για να ανταγωνιστεί η οργανική τεχνολογία τις ήδη υπάρχουσες, όπως το κρυσταλλικό πυρίτιο και το άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο, πρέπει να ξεπεραστούν δύο εμπόδια :

- Η απόδοση στη μετατροπή ενέργειας είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με τις υπάρχουσες ανόργανες τεχνολογίες,
- Ακόμα δεν είναι γνωστό αν τα οργανικά υλικά μπορούν να ανταπεξέλθουν στις συνθήκες υπό τις οποίες πρέπει να λειτουργούν, δηλαδή σε έντονο ηλιακό φως για πολλά χρόνια, χωρίς να υποβιβάζεται η λειτουργία τους.

Το πρώτο έχει να κάνει κυρίως με την κινητικότητα των φορέων ή οποία επηρεάζει και τη δυνατότητα συλλογής φορτίων για την απόδοση της ηλεκτρικής ενέργειας, το δεύτερο είναι κάτι που θα χρειαστεί περαιτέρω επίπονες μελέτες.

5.6 Οργανικά spintronics

Τα λεγόμενα spintronics είναι συσκευές που η λειτουργία τους βασίζεται όχι μόνο στο φορτίο των ηλεκτρονίων αλλά και στο spin τους. Οπότε οι δύο βασικές λειτουργίες που πρέπει να μπορεί να επιτελεί ένα τέτοιο κύκλωμα είναι να μπορεί να παράγει ρεύματα ηλεκτρονίων με συγκεκριμένο spin και να μπορεί να αναγνωρίζει και να αντιδρά ανάλογα κατα περίπτωση σε τέτοια μαγνητικά πολωμένα ρεύματα. Οι εφαρμογές των spintronics περιλαμβάνει τα spin-valves⁵, συσκευές μνήμης, spin-τρανζίστορ, φωτοεκπέμποντα spin-valves και άλλα.

Οι μελέτες για την εφαρμογή των οργανικών υλικών σε τέτοια συστήματα έχουν αρχίσει πολύ πρόσφατα και φαίνεται αυτή η προσέγγιση να είναι πολλά υποσχόμενη. Μέχρι σήμερα έχουν μελετηθεί κυρίως οι οργανικοί μαγνήτες, με την ελπίδα να χρησιμοποιηθούν για την έγχυση μαγνητικά πολωμένων ρευμάτων και τα οργανικά spin-valves. Τα τελευταία επιτεύγματα στον τομέα των οργανικών spintronics περιλαμβάνουν spin-valves τα οποία μπορούν και μειώνουν την αντίσταση τους στο 40% της αρχικής, πριν την εφαρμογή κάποιου μαγνητικού πεδίου. Πρόσφατα ανακαλύφθηκε ότι οι ημιμεταλλικές λανθανίδες μπορούν να εγχύουν 100% μαγνητικά πολωμένο ρεύμα και σε συνδιασμό με τις οργανικές διατάξεις υπόσχονται πολλά για το μέλλον των οργανικών spintronics.

⁵ Τα spin-valves παρουσιάστηκαν πρώτη φορά από την IBM σαν τεχνολογία ανάγνωσης δεδομένων από σκληρούς δίσκους με μεγάλη πυκνότητα δεδομένων ανα μονάδα επιφάνειας.

Επίλογος

Παρουσιάστηκε η τεχνολογία των OLED σε μια λίγο ή πολύ ιστορική σειρά με επίκεντρο τη χρήση άμορφων υλικών που είναι ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα στην κατασκευή τους σε σχέση με άλλες ανταγωνιστικές τεχνολογίες. Ένα εξίσου δυνατό και ίσως ισχυρότερο σημείο από το προηγούμενο είναι ότι η ποικιλία των οργανικών μορίων που μπορούν να υπάρξουν και να κατασκευαστούν είναι τόσο μεγάλη που ουσιαστικά μπορεί να κατασκευαστεί σε κάθε περίπτωση ένα υλικό που να ικανοποιεί ακριβώς τις προϋποθέσεις της εν λόγω εφαρμογής.

Αν και η ανακάλυψη της οργανικής ηλεκτροφωτοβολίας EL καθώς και η κατασκευή και η μελέτη αυτών των διατάξεων και των υλικών έχει ήδη κάποιες δεκαετίες ιστορία οι γνώσεις μας και οι τεχνικές κατασκευής δεν είναι σε αρκετά ώριμο στάδιο για να αντιμετωπιστούν κάποια βασικά προβλήματα όπως αυτά που παρουσιάστηκαν στη μελέτη της κατασκευής συσκευών απεικόνισης και γενικού φωτισμού. Διάφορες ερευνητικές ομάδες παρουσιάζουν λύσεις στα διάφορα προβλήματα, κάποιες από αυτές είναι παρόμοιες ενώ άλλες διαφέρουν ριζικά. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι μπορεί ακόμα να γίνει πάρα πολύ δουλειά σε αυτόν το χώρο και τελικά ίσως η τεχνολογία των OLED να επικρατήσει απόλυτα σε σχέση με τις ανταγωνιστικές τεχνολογίες. Τελικά οι διάφορες δυνατότητες εφαρμογής της τεχνολογίας αυτής ανοίγουν νέους δρόμους έρευνας τόσο στην κατασκευή όσο και στην μελέτη των οργανικών ημιαγωγικών διατάξεων και της επιστήμης των οργανικών υλικών και πολλές εναλλακτικές λύσεις μπορούν να βρεθούν για κάθε πρόβλημα.

Βιβλιογραφία

A. Βιβλία

- [1] Jan Kalinowski: *Organic Light-Emitting Diodes (Optical Engineering)*, Marcel Dekker, 2005
- [2] Seizo Miyata: *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, CRC Press (1997)
- [3] Zakya) H. Kafafi: *Organic Electroluminescence (Optical Engineering)*, Taylor & Francis (2005)
- [4] Joseph Shinar: *Organic Light-Emitting Devices*, Springer (2003)
- [5] Παναγιώτης Βαρότσος, Καίσαρας Αλεξόπουλος: *Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Σαββάλας (1995)*
- [6] M. Pope and C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Second Edition, Oxford University Press, NY, 1999.

B. Περιοδικά

- [7] Z, Bao, J.A, Rogers, A. Dodabalapur, A.J, Lovinger, H.E. Katz, V.R. Raju, Z. Peng, M.E. Galvin: *Polymer light emitting diodes: new materials and devices*, *Optical Materials* 12 177182 , (1999)
- [8] Ananth Dodabalapur: *Organic and polymer transistors for electronics*, *materialstoday*, Vol.9 Number 4, (April 2006)

- [9] Z. Valv Vardenva, Alan J. Heegerb, Ananth Dodabalapur: *Fundamental research needs in organic electronic materials, Synthetic Metals 14.8 13*, (2005)
- [10] Ananth Dodabalapur: *ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES, Solid State Communications, Vol. 102, No. 2-3, pp. 259-267*, (1997)
- [11] Chan, J; Rakic, AD; Kwong, CY; Djurisic, AB; Majewski,ML; Chan, WK; Chui, PC
Optimization of organic light emitting diode structures Photonics : design, technology, and packaging, Perth, Australia, 10-12 December 2003, v. 5277, p. 311-319
- [12] Z.H. Kafafi, Editor, *Organic Light-Emitting Materials and Devices III*, SPIE Proc. 3797, (SPIE- The International Society for Optical Engineering, Bellingham, WA, 1999)
- [13] Yuji Hamada, Hiroshi Kanno, Tsuyoshi Tsujioka, Hisakazu Takahashi, and Tatsuro Usuki : Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant , *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1682 (1999);
- [14] Abhishek P. Kulkarni, Christopher J. Tonzola, Amit Babel, and Samson A. Jenekhe : Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes, *Chem. Mater.*, 2004, 16 (23), pp 4556–4573
- [15] Mukundan Thelakkat, Hans-Werner Schmidt : Low molecular weight and polymeric heterocyclics as electron transport/hole-blocking materials in organic light-emitting diodes, *Polymers for Advanced Technologies* Volume 9, Issue 7, pages 429–442, 1998
- [16] Volkman, S., et al., Inkjetted organic transistors using a novel pentacene precursor. In *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (2003) 769, H11.7
- [17] Crone, B. K., et al., *Appl. Phys. Lett.* (2001) 78, 2229
- [18] Wang, L., et al., *Sens. Actuators, B* (2006) 113, 539
- [19] Someya, T., et al., *Langmuir* (2002) 18, 5299

Γ. Internet

- [20] <http://www.wikipedia.org>
- [21] <http://www.howstuffworks.com>
- [22] <http://www.oled-info.com>